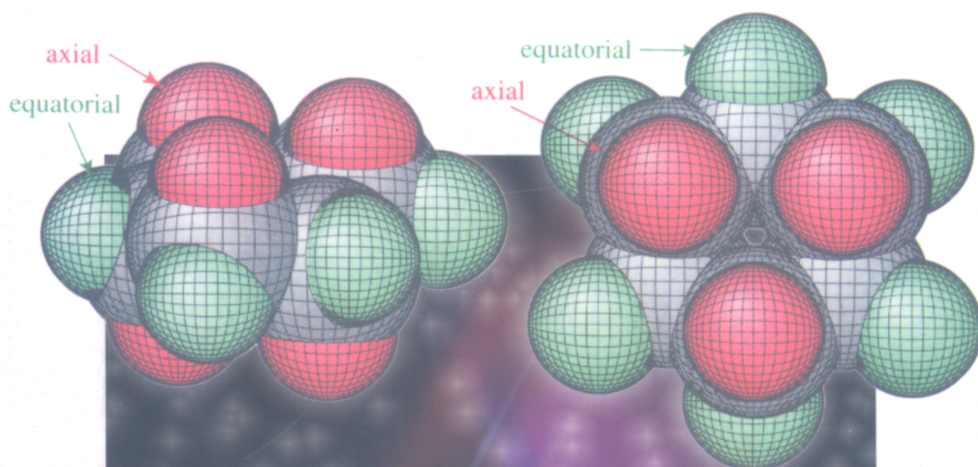
GS. TSKH. NGÔ THỊ THUẬN



HÓA HỌC HỮU CƠ

PHẦN BÀI TẬP

TẬP 2



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

GS. TSKH. NGÔ THỊ THUẬN

HOÁ HỌC HỮU CƠ

PHẦN BÀI TẬP

TẬP 2



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI

LỜI NÓI ĐẦU

Nhằm củng cố và nâng cao kiến thức về hoá học hữu cơ cho sinh viên, chúng tôi tiếp tục biên soạn cuốn Hoá học hữu cơ, phần bài tập, tập II.

Cuốn sách gồm hai phần: Phần đầu tóm lược các phản ứng thường gặp trong hoá học hữu cơ, phần hai là gần 400 bài tập kèm lời giải của 13 chương mục khác nhau gắn với chương trình Hoá học Hữu cơ.

Cuốn sách này được dùng làm tài liệu học tập cho sinh viên, học viên cao học, nghiên cứu sinh ngành Hoá học các trường đại học, ngoài ra còn dùng làm tài liệu tham khảo cho cán bộ giảng dạy các trường đại học, cao đẳng và giáo viên phổ thông trung học, các em học sinh trung học phổ thông chuẩn bị thi học sinh giỏi cấp quốc gia và quốc tế và những ai quan tâm đến Hoá học Hữu cơ.

Chắc chắn cuốn sách không tránh khỏi những thiếu sót, lời giải có thể có những cách khác hợp lí hơn, tác giả mong nhận được những ý kiến đóng góp xây dựng.

Tác giả

MỤC LỤC

CÁC TÁC NHÂN ĐƯỢC SỬ DỤNG

CBzCl : cacbobenzoxiclorua hoặc benzyl clo cacbonat $PhCH_2OCOCl$

LAH : liti nhôm hiđrua $LiAlH_4$

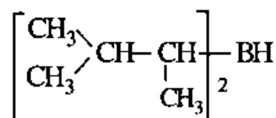
LDA : liti điisopropyl amiđua $Li^+Me_2CH\bar{N}CHMe_2$

MCPBA : axit *m*-clopebenzoic COOOH Cl

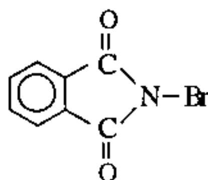
PCC : piriđini clo cromat $C_5H_5\overset{+}{N}HClCrO_3^-$

PDC : piriđini đicromat $(C_5H_5)NH_2^{2+}Cr_2O_7^{2-}$

Sia_2BH : đi(secondary isoamyl) boran ≡ đisiamyl boran



NBS : N-brom sucxinimit

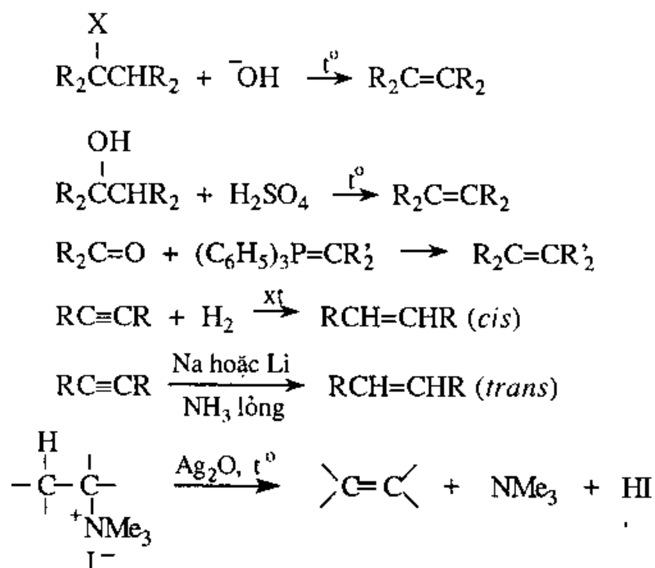


Phần Một

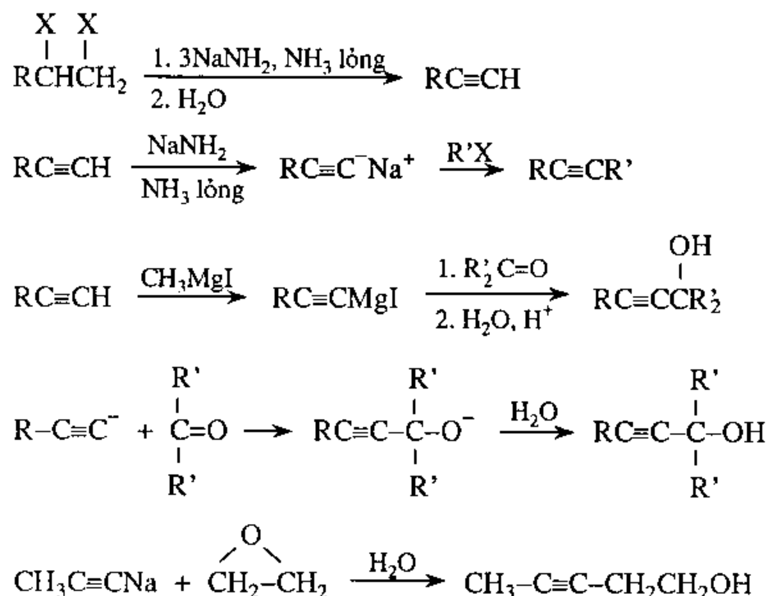
CÁC PHẢN ỨNG THƯỜNG GẶP TRONG HOÁ HỌC HỮU CƠ

1. Điều chế anken và ankin trong phòng thí nghiệm

Anken:



Ankin:



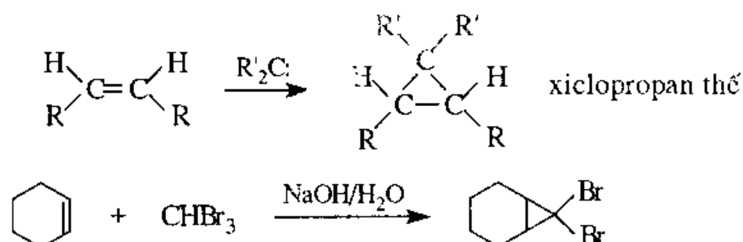
2. Các sản phẩm từ anken

Phản ứng	Sản phẩm
Cộng theo Maccopnhicop: $R_2C{=}CHR + HX \longrightarrow R_2\overset{X}{\overset{\vert}{C}}CH_2R$	ankyl halogenua
$+ H_2O \xrightarrow{H^+} R_2\overset{OH}{\overset{\vert}{C}}CH_2R$	ancol
$\xrightarrow[2.\ NaBH_4]{1.\ Hg(OAc)_2,\ H_2O} R_2\overset{OH}{\overset{\vert}{C}}CH_2R$	ancol
$\xrightarrow[2.\ NaBH_4]{1.\ Hg(OAc)_2,\ R'OH} R_2\overset{OR'}{\overset{\vert}{C}}CH_2R$	ete
$+ X_2 \longrightarrow R_2\overset{X}{\overset{\vert}{C}}{-}\underset{X}{\underset{\vert}{C}}HR$	đihaloankan
$+ X_2 \xrightarrow{H_2O} R_2\overset{OH}{\overset{\vert}{C}}{-}\underset{X}{\underset{\vert}{C}}HR$	1,2-halohiđrin
Cộng ngược với Maccopnhicop: $R_2C{=}CHR \xrightarrow[2.\ H_2O_2,\ OH^-]{1.\ BH_3} R_2CH\overset{OH}{\overset{\vert}{C}}HR$	ancol
$\xrightarrow[2.\ RCO_2H]{1.\ BH_3} R_2CHCH_2R$	ankan
$\xrightarrow[2.\ Br_2,\ OH^-]{1.\ BH_3} R_2CH\overset{Br}{\overset{\vert}{C}}HR$	ankyl bromua
$+ HBr \xrightarrow[\text{peoxit}]{O_2\ \text{hoặc}} R_2CH\overset{Br}{\overset{\vert}{C}}HR$	ankyl bromua

Phản ứng	Sản phẩm
Cộng đóng vòng: $R_2C{=}CHR + :CH_2\,(CH_2N_2) \longrightarrow R_2C{-}CHR$ (vòng ba cạnh với CH_2)	xiclopropan
Khử hoá (cộng hiđro): $R_2C{=}CHR + H_2 \xrightarrow{Pt} R_2CHCH_2R$	ankan
Oxi hoá: $R_2C{=}CHR + MnO_4^- \xrightarrow{25^o} R_2C(OH)CH(OH)R$	1,2-diol *
$+ C_6H_5COOOH \longrightarrow R_2C{-}CHR$ (vòng ba cạnh với O)	epoxit
$+ MnO_4^- \xrightarrow{t^o} R_2C{=}O + HOC(=O)R$	xeton, axit cacboxylic
$\xrightarrow[2.\ Zn,\ H^+,\ H_2O]{1.\ O_3} R_2C{=}O + HC(=O)R$	xeton, anđehit **
$RCH{=}CH_2 \xrightarrow[\text{xúc tác}]{O_2} RCOCH_3$	metyl xeton

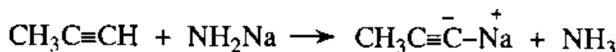
* *cis*-1,2-diol có thể điều chế từ anken với MnO_4^- lạnh;
trans-1,2-diol nhận được khi thuỷ phân epoxit.
** Ozon phân với chất oxi hoá sẽ nhận được xeton và axit cacboxylic.

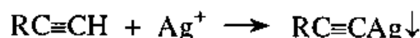
Cộng hợp *syn* của cacben:



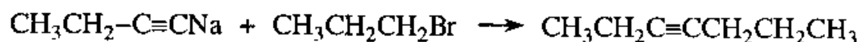
3. Phản ứng của ankin

1. Sự hình thành axetilua:

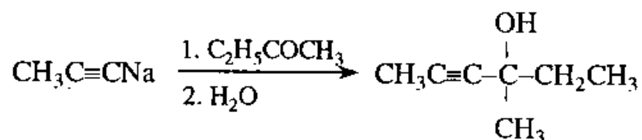




2. Ankyl hoá ion axetilua:



3. Phản ứng với nhóm cacbonyl:



4. Khử đến ankan: $2H_2$, Pt, Pd hoặc Ni.

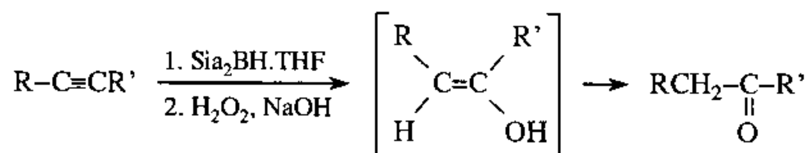
5. Khử đến anken:

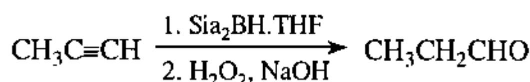
với Pd / $BaSO_4$, quinolin ⟶ đồng phân *cis*

với $NaNH_2$ ⟶ đồng phân *trans*

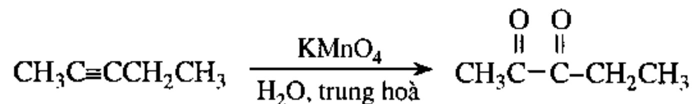
6. Cộng HX, H_2O tuân theo quy tắc Maccopnhicop.

7. Hiđrobo hoá - oxi hoá ngược với quy tắc Maccopnhicop:

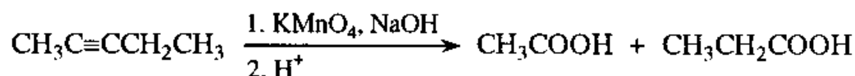


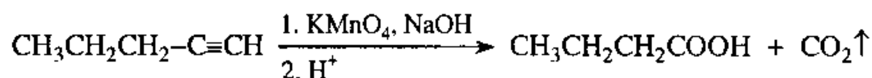


8. Oxi hoá thành đixeton:

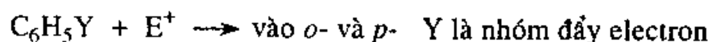
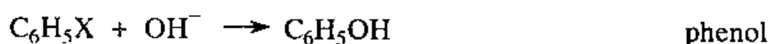
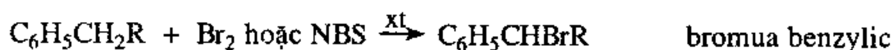
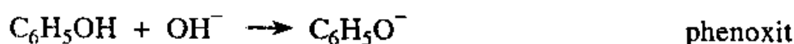
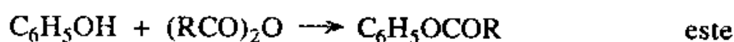
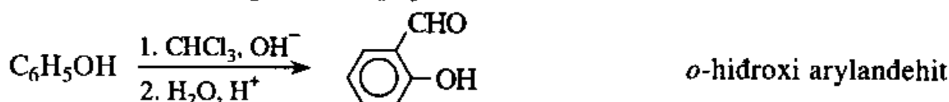
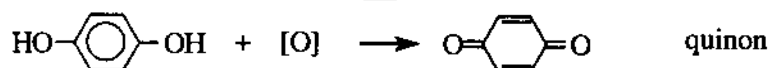


9. Oxi hoá phân huỷ:

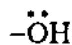
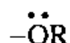
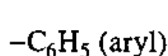
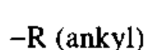
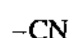
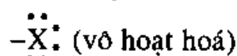
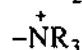




4. Sự thế và phản ứng thế của benzen thế

Phản ứng	*Sản phẩm*
Thế electrophin:	
 $C_6H_5Y + E^+ \longrightarrow$ vào *o*- và *p*-	Y là nhóm đẩy electron
 $C_6H_5Z + E^+ \longrightarrow$ vào *m*-	Z là nhóm hút electron
Thế nucleophin:	
 $C_6H_5X + OH^- \longrightarrow C_6H_5OH$	phenol
 $C_6H_5X + NH_3 \longrightarrow C_6H_5NH_2$	anilin
Phản ứng thế:	
 $C_6H_5R + MnO_4^- \xrightarrow{t^o} C_6H_5COOH$	axit cacboxylic
 $C_6H_5CH_2R + Br_2$ hoặc NBS $\xrightarrow{xt} C_6H_5CHBrR$	bromua benzylic
 $C_6H_5OH + OH^- \longrightarrow C_6H_5O^-$	phenoxit
 $C_6H_5OH + (RCO)_2O \longrightarrow C_6H_5OCOR$	este
 $C_6H_5OH \xrightarrow[2.\ H_2O,\ H^+]{1.\ CHCl_3,\ OH^-}$ (CHO, OH)	*o*-hiđroxi arylandehit
 HO–C₆H₄–OH + [O] ⟶ O=C₆H₄=O	quinon
Phản ứng của muối arylđiazoni:	
 $C_6H_5N_2^+Cl^- + Nu^-: \longrightarrow C_6H_5Nu$	benzen thế (hoặc không thế)
 $C_6H_5N_2^+Cl^- + C_6H_5Y \longrightarrow C_6H_5N{=}NC_6H_4Y$	hợp chất azo
(Y là OH, NH_2 ...)	

5. Ảnh hưởng của nhóm thế thứ nhất đối với sự thế của nhóm thứ hai

Định hướng *o*-, *p*-	Định hướng *m*-
 $-\ddot{N}H_2$, $-\ddot{N}HR$, $-\ddot{N}R_2$	 –COR
 $-\ddot{O}H$	 –COOR
 $-\ddot{O}R$	 $-SO_3H$
 $-\ddot{N}HCOR$	 –CHO
 $-C_6H_5$ (aryl)	 –COOH
 –R (ankyl)	 –CN
 $-\ddot{X}:$ (vô hoạt hoá)	 $-NO_2$
	 $-\overset{+}{N}R_3$

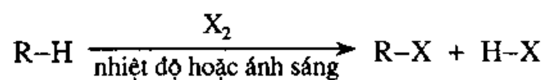
Giảm độ hoạt động ↓ (cả hai cột)

Hiệu ứng trực tiếp của nhóm thế:

Cho electron π	Cho σ	Halogen	Cacbonyl	Nhóm khác
$-\ddot{N}H_2$	–R	– F	$-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-R$	$-SO_3H$
$-\ddot{O}H$	(ankyl)	– Cl	$-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-OH$	$-C\equiv N$
$-\ddot{O}R$	$-C_6H_5$	– Br	$-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-OR$	$-NO_2$
$-\ddot{N}HCOCH_3$	(aryl)	– I		$-\overset{+}{N}R_3$
định hướng *ortho, para*			định hướng *meta*	
Hoạt hoá			Phản hoạt hoá	

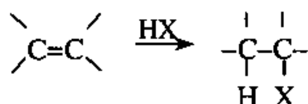
6. Điều chế ankyl halogenua

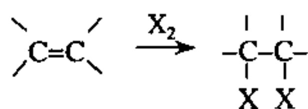
1. Từ ankan:

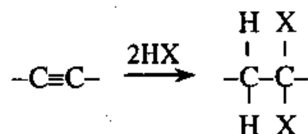


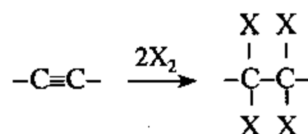
$$R{-}H \xrightarrow[\text{nhiệt độ hoặc ánh sáng}]{X_2} R{-}X + H{-}X$$

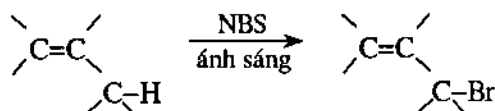
2. Từ anken và ankin:



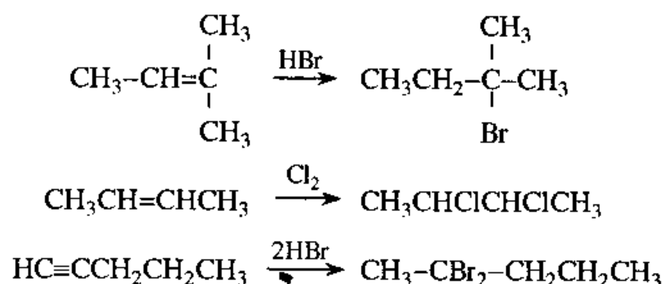




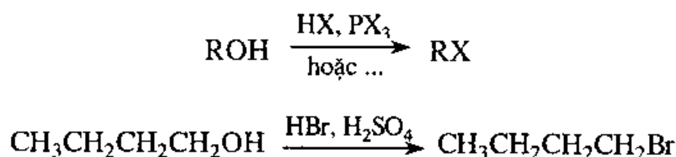




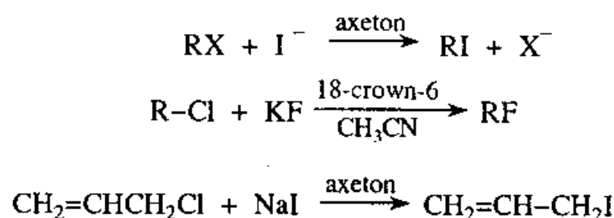
Thí dụ:



3. Từ ancol:



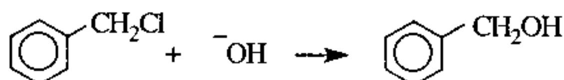
4. Từ các halogenua khác:

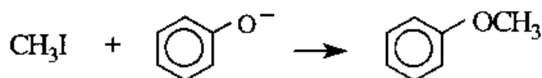
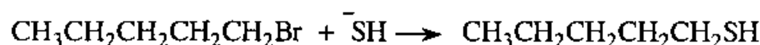
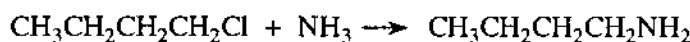


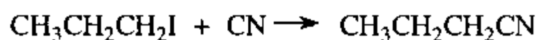
7. Một số hợp chất có thể tổng hợp từ ankyl halogenua

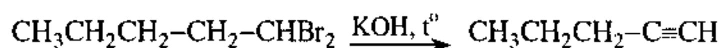
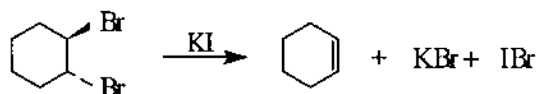
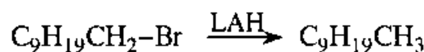
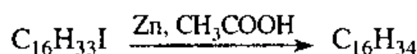
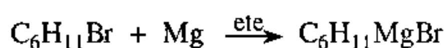
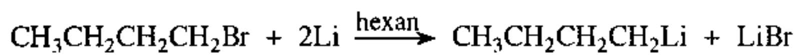
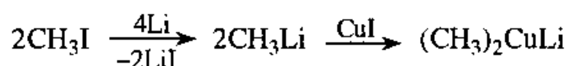
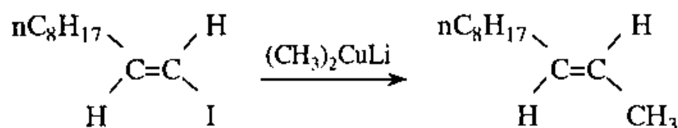
	Chất phản ứng			*Sản phẩm*	*Tác nhân điển hình*
1^o RX	+ $^-OR'$	⟶	ROR'	ete	$NaOC_2H_5$, $NaOC_6H_5$
1^o RX	+ ^-OH	⟶	ROH	ancol	NaOH, KOH
1^o hoặc 2^o RX	+ CN^-	⟶	RCN	nitrin	NaCN
1^o hoặc 2^o RX	+ $^-SR'$	⟶	RSR'	sunfua, thioete	$NaSC_2H_5$
1^o hoặc 2^o RX	+ $^-OCOR'$	⟶	ROCOR'	este	$NaOOCCH_3$
1^o hoặc 2^o RX	+ I^-	⟶	RI	ankyl iodua	NaI
1^o hoặc 2^o RX	+ NR'_3	⟶	$R\overset{+}{N}R'_3X^-$	muối amoni	$(CH_3)_3I$
2^o hoặc 3^o R_2CHCXR_2	+ $^-OR'$	⟶	$R_2C=CR_2$	anken	KOH, $NaOC_2H_5$ $KOC(CH_3)_3$

Thí dụ:



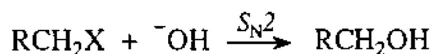
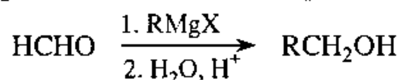
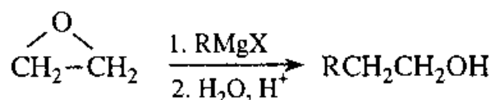
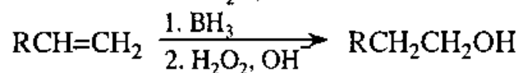
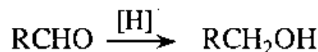
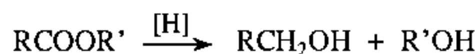
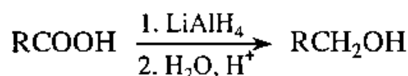






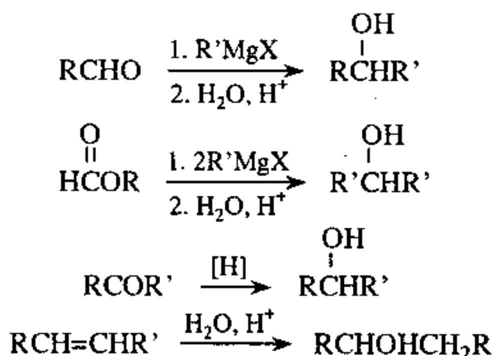









8. Tổng hợp ancol

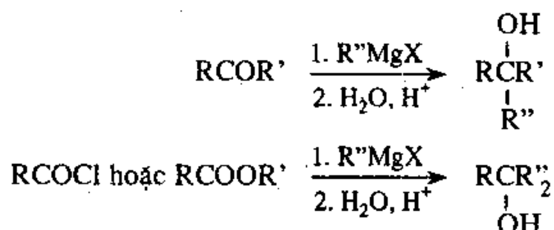
Ancol bậc một:

Ancol bậc hai:



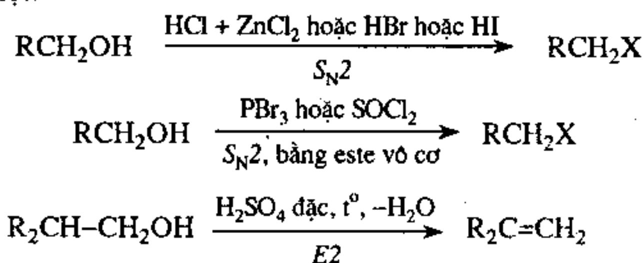
Ancol bậc ba:



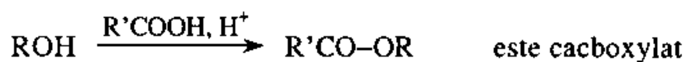
[H] có nghĩa là tác nhân khử, ví dụ H_2 + xúc tác hoặc kim loại hiđrua.

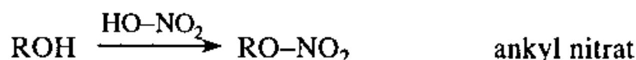
9. Các phản ứng của ancol

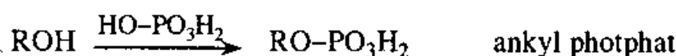
Ancol bậc một:

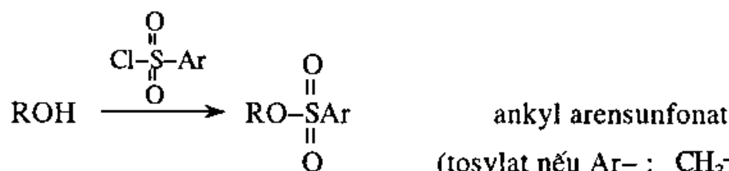


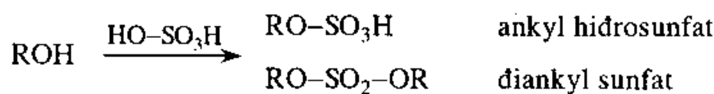
Ancol bậc một và bậc hai:



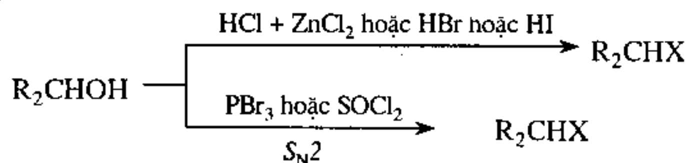




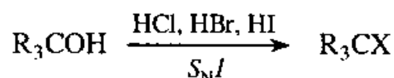



$$ROH \xrightarrow{HO-SO_3H} \begin{cases} RO-SO_3H & \text{ankyl hiđrosunfat} \\ RO-SO_2-OR & \text{điankyl sunfat} \end{cases}$$

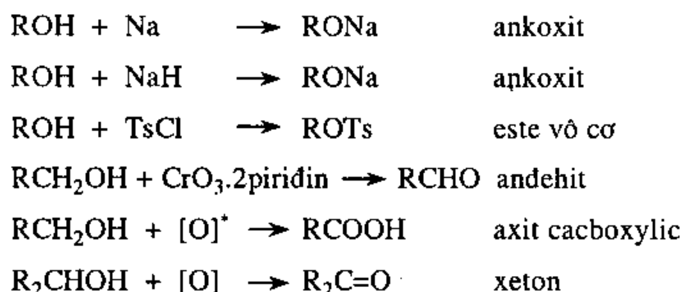
Ancol bậc hai:


$$R_2CHOH \xrightarrow{HCl + ZnCl_2 \text{ hoặc HBr hoặc HI}} R_2CHX$$
$$R_2CHOH \xrightarrow[S_N2]{PBr_3 \text{ hoặc } SOCl_2} R_2CHX$$

Ancol bậc ba:


$$R_3COH \xrightarrow[S_N1]{HCl, HBr, HI} R_3CX$$

Ancol các bậc:


$ROH + Na \rightarrow RONa$ ankoxit

$ROH + NaH \rightarrow RONa$ ankoxit

$ROH + TsCl \rightarrow ROTs$ este vô cơ

$RCH_2OH + CrO_3.2piriđin \rightarrow RCHO$ anđehit

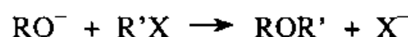
$RCH_2OH + [O]^* \rightarrow RCOOH$ axit cacboxylic

$R_2CHOH + [O] \rightarrow R_2C{=}O$ xeton

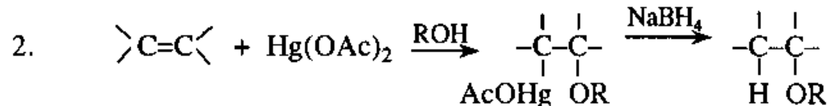
* Chất oxi hoá điển hình được dùng trong tổng hợp là $KMnO_4 + {}^-OH$ và H_2CrO_4.

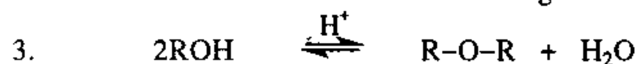
10. Tổng hợp ete

1. Phản ứng Williamson:


$$RO^- + R'X \rightarrow ROR' + X^-$$

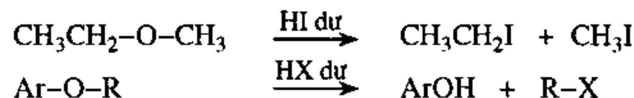
X: Cl, Br, I, OTs, ... R': bậc một


2. $>C{=}C< + Hg(OAc)_2 \xrightarrow{ROH} -\underset{AcOHg}{\overset{|}{C}}-\underset{OR}{\overset{|}{C}}- \xrightarrow{NaBH_4} -\underset{H}{\overset{|}{C}}-\underset{OR}{\overset{|}{C}}-$

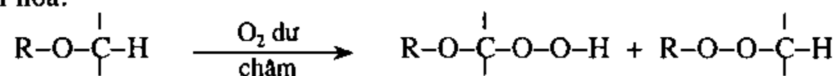

3. $2ROH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} R{-}O{-}R + H_2O$

Phản ứng của ete

1. Phân cắt liên kết bởi HBr và HI:

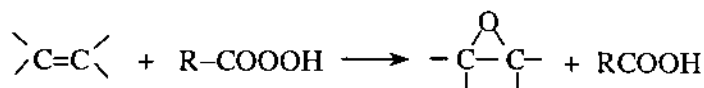

$$CH_3CH_2{-}O{-}CH_3 \xrightarrow{\text{HI dư}} CH_3CH_2I + CH_3I$$
$$Ar{-}O{-}R \xrightarrow{\text{HX dư}} ArOH + R{-}X$$

2. Tự oxi hoá:

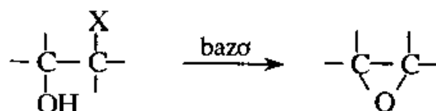

$$R{-}O{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}H \xrightarrow[\text{chậm}]{O_2 \text{ dư}} R{-}O{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}O{-}O{-}H + R{-}O{-}O{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}H$$

11. Điều chế epoxit

1. Epoxi hoá bằng peaxit:

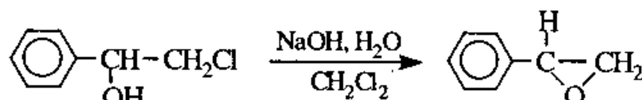


2. Đóng vòng halohiđrin bằng bazơ:



X = Cl, Br, I, OTs...

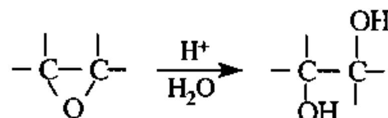
Thí dụ:



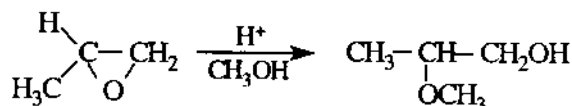
12. Phản ứng của epoxit

1. Mở vòng có xúc tác axit:

a- Trong nước:

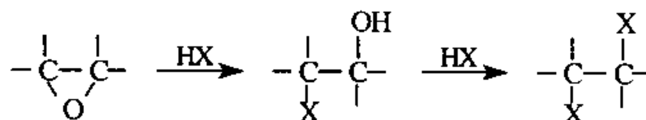


b- Trong ancol:



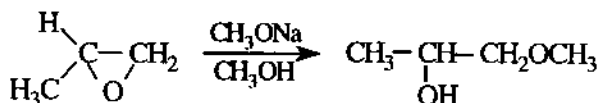
Nhóm ankoxi liên kết với C được thế nhiều hơn.

c- Dùng axit hiđrohalic:



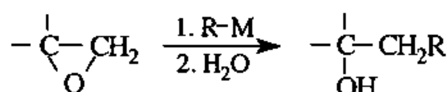
2. Mở vòng có xúc tác bazơ:

a- Với ankoxit:

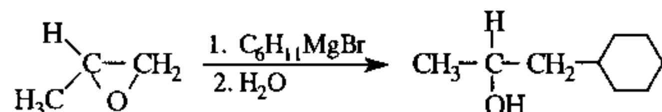


Nhóm ankoxi liên kết với C bị thế ít hơn.

b- Với cơ kim:



M = Li hoặc MgX; R liên kết với C bị thế ít hơn.



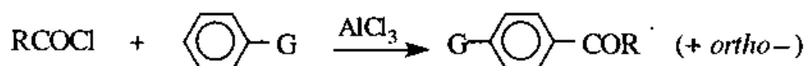
13. Điều chế anđehit và xeton

1. Oxi hoá ancol:

- Oxi hoá ancol bậc một (xúc tác PCC) ⟶ anđehit
- Oxi hoá ancol bậc hai ($Na_2Cr_2O_7$/ H_2SO_4) ⟶ xeton

2. Ozon hoá ⟶ anđehit hoặc xeton:

3. Axyl hoá Friđen-Craf:



R là ankyl hoặc aryl; G là H, halogen hoặc nhóm hoạt hoá.

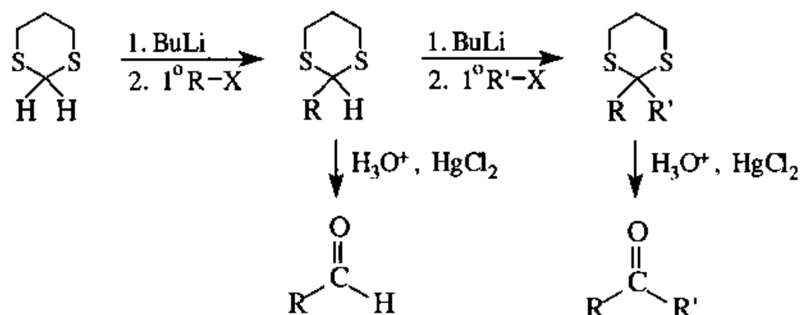
Fomyl hoá Gatterman - Koch:



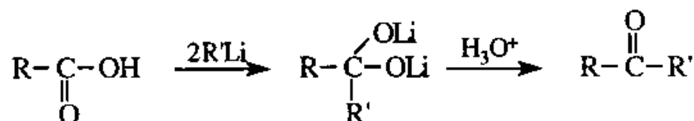
4. Hiđrat hoá:

- Xúc tác axit và muối thuỷ ngân (theo Maccopnhicop).
- Hiđro bo hoá - oxi hoá (ngược Maccopnhicop).

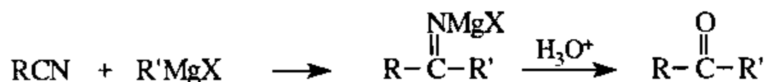
5. Ankyl hoá 1,3-đithian:



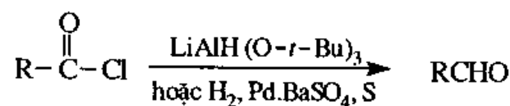
6. Từ cơ - liti và axit cacboxylic:

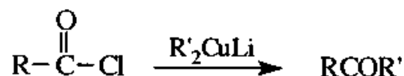


7. Từ nitrin:



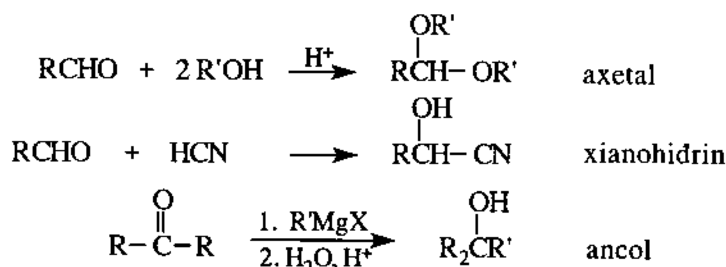
8. Từ clorua axit:





14. Các hợp chất được tạo thành từ anđehit và xeton

Cộng:



Cộng - tách:

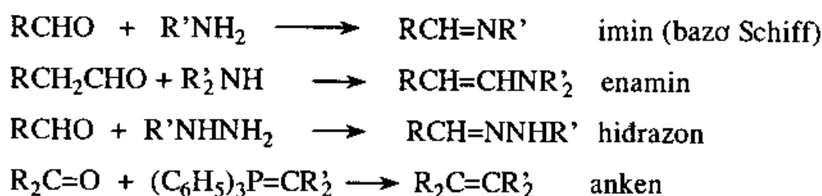
$RCHO + R'NH_2 \longrightarrow RCH{=}NR'$ imin (bazơ Schiff)

$RCH_2CHO + R'_2NH \longrightarrow RCH{=}CHNR'_2$ enamin

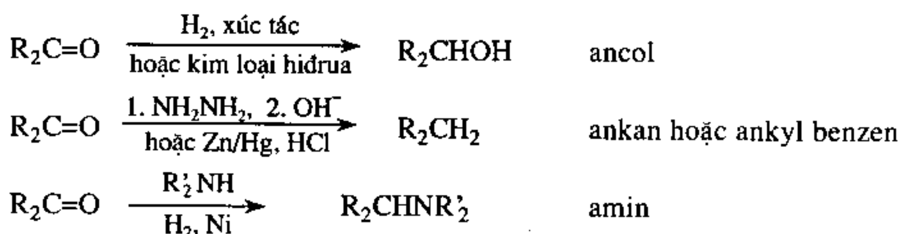
$RCHO + R'NHNH_2 \longrightarrow RCH{=}NNHR'$ hiđrazon

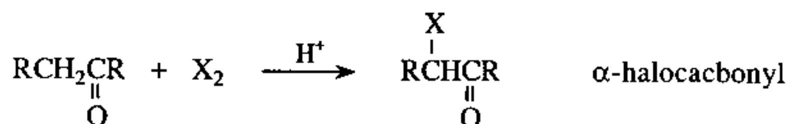
$R_2C{=}O + (C_6H_5)_3P{=}CR'_2 \longrightarrow R_2C{=}CR'_2$ anken

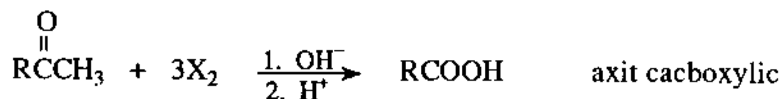
Khử:

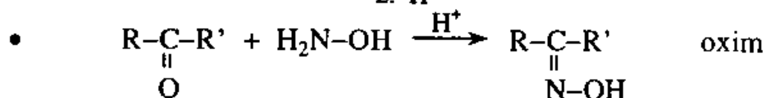


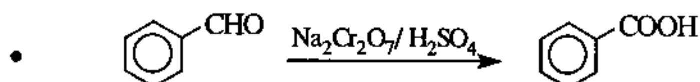
α-Halogen hoá:

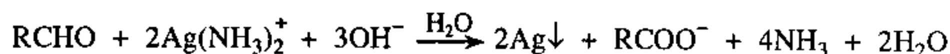






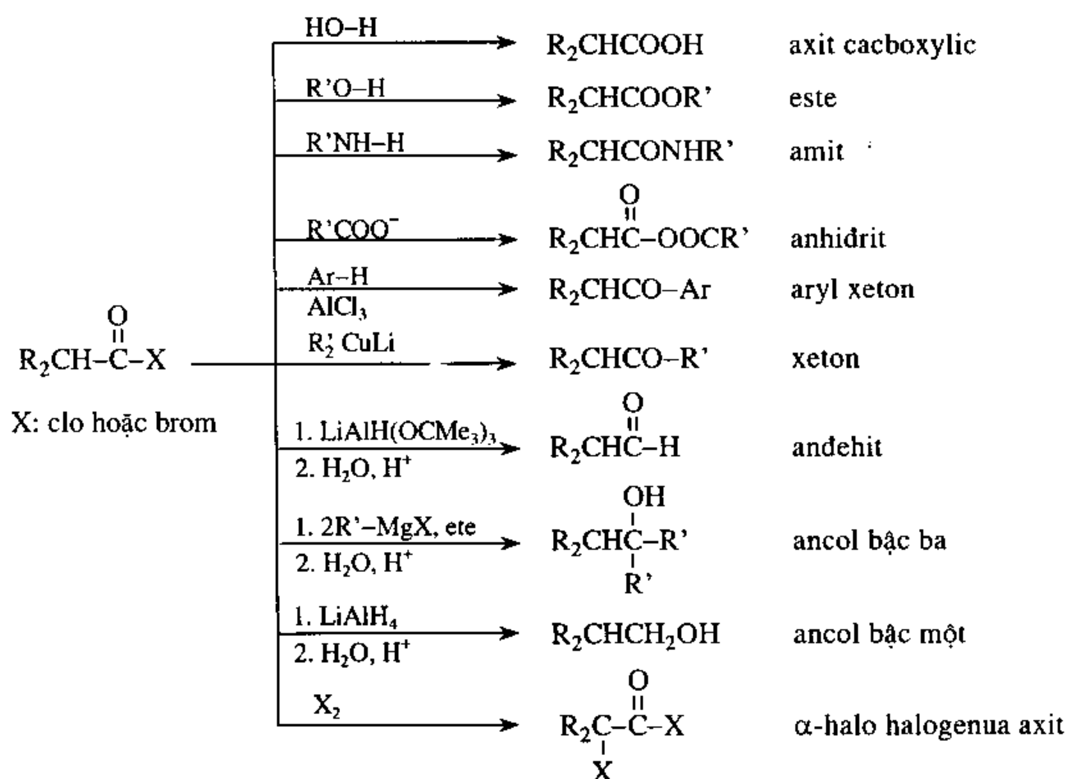




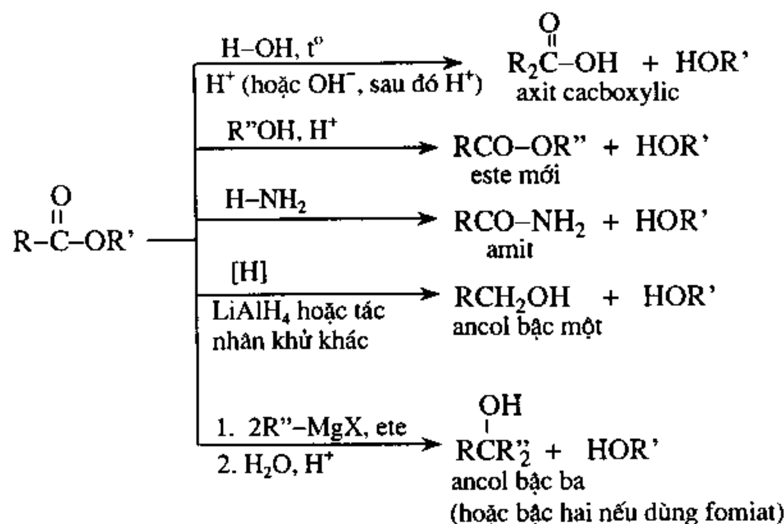


$RCHO + 2Ag(NH_3)_2^+ + 3OH^- \xrightarrow{H_2O} 2Ag\downarrow + RCOO^- + 4NH_3 + 2H_2O$

15. Phản ứng của halogenua axit

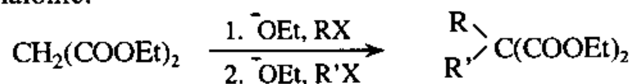


16. Phản ứng của este

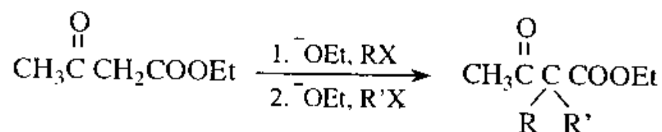


17. Các phản ứng tổng hợp chủ yếu liên quan đến enolat và cacbanion

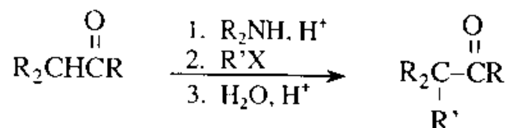
Este malonic:



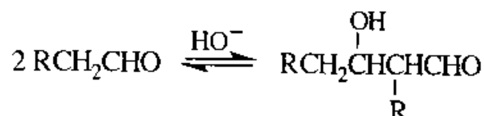
Este axetoaxetic:



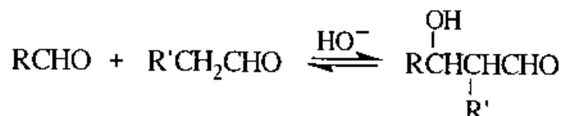
Enamin:



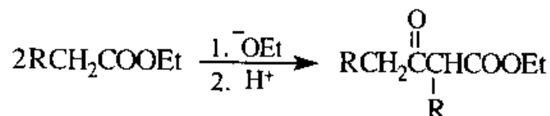
Ngưng tụ anđol:



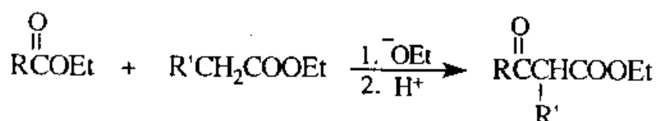
Anđol hỗn tạp:



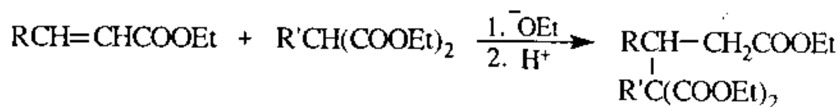
Ngưng tụ Claisen:

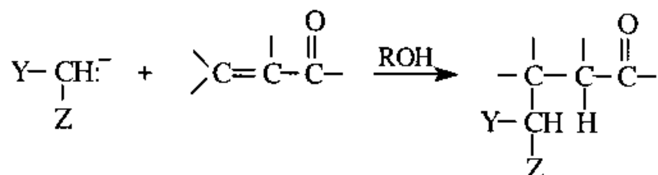


Claisen hỗn tạp:

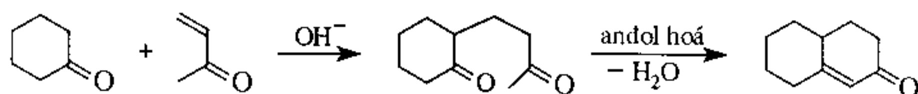


Cộng hợp Michael:



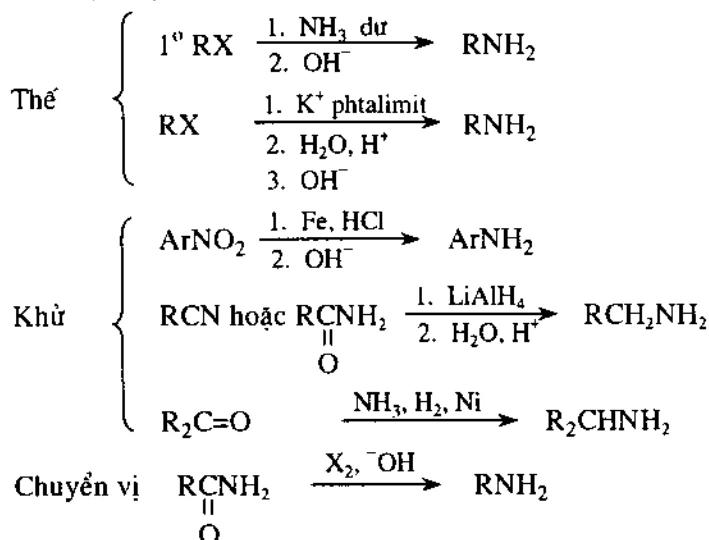


(Y và Z là nhóm cacbonyl hoặc nhóm hút electron khác).

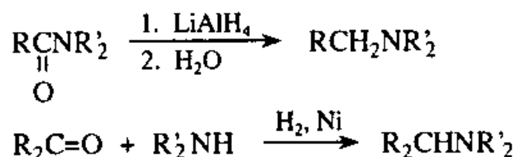


18. Tổng hợp amin

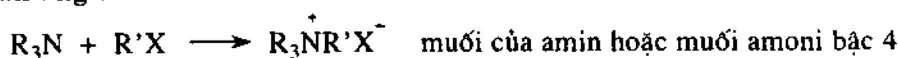
Amin bậc một:

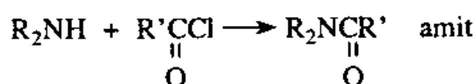


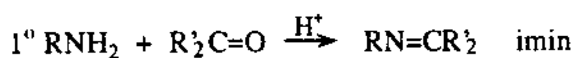
Amin bậc hai và bậc ba:

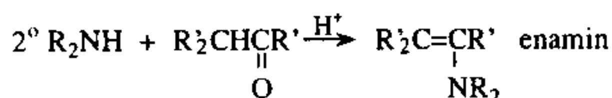


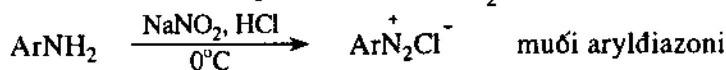
19. Phản ứng của amin

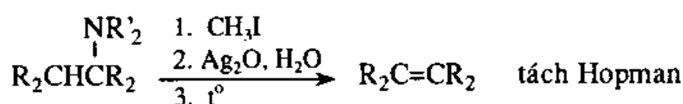


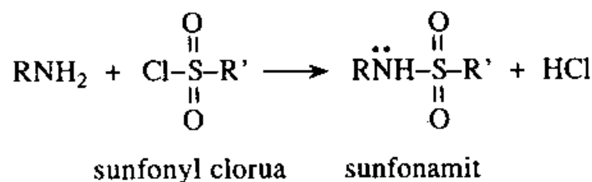




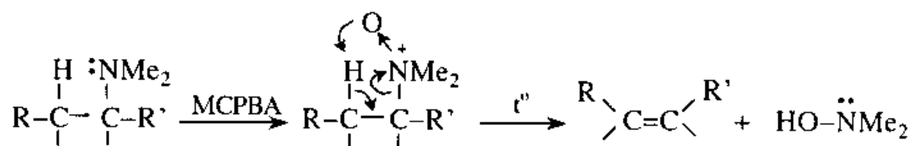






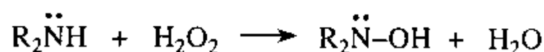


Tách Cope:

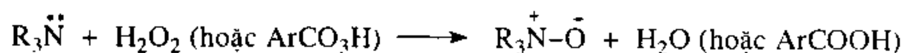


- Oxi hoá:

- Amin bậc hai:

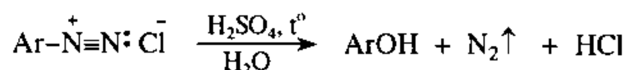


- Amin bậc ba:

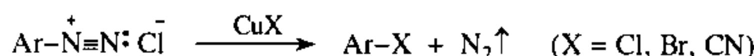


20. Phản ứng của muối điazoni

1. Thuỷ phân:

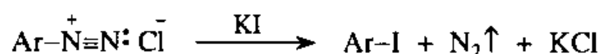


2. Phản ứng Sand Mayer:

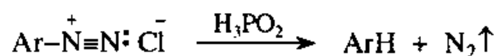


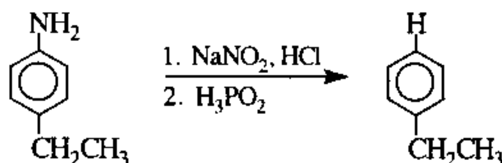
3. Thế flo, iot:





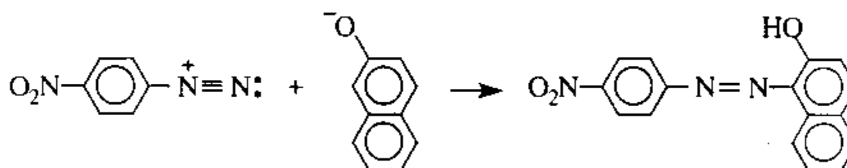
4. Khử đến hiđro:





5. Ghép đôi:

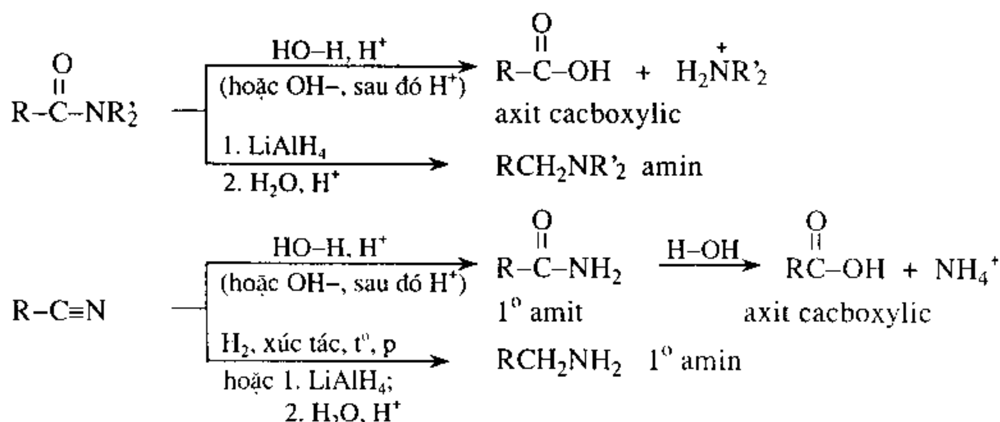




21. Một số hợp chất gần gũi với amit

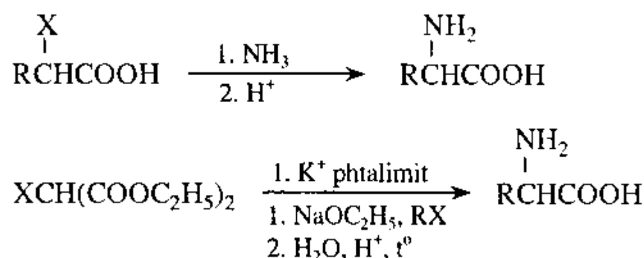
Cấu trúc phần	*Loại hợp chất*	*Thí dụ*
$-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}N<$	amit	$CH_3\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}NH_2$
$-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}N<$ trong vòng	lactam	(vòng 6 cạnh, C=O, NH)
$-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-NH-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-$	imit	(vòng 6 cạnh, 2 C=O, NH)
$>N-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-N<$	ure	$NH_2-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-NH_2$
$>N-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-O-$	cacbamat, uretan	$H_2N-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-OCH_3$
$-\overset{O}{\overset{\|\|}{\underset{\|\|}{\underset{O}{S}}}}-N<$	sunfonamit	$C_6H_5-SO_2NH_2$

22. Phản ứng của amit và nitrin

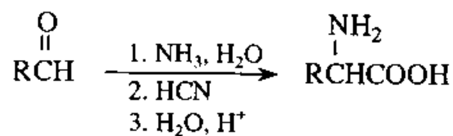


23. Tổng hợp α-amino axit

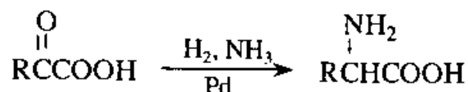
Phản ứng thế:



Tổng hợp Strecơ:

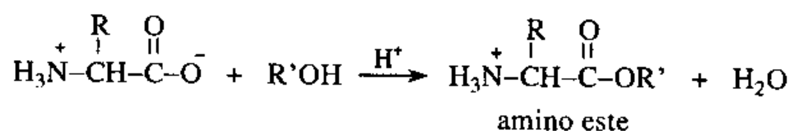


Amin hoá khử:

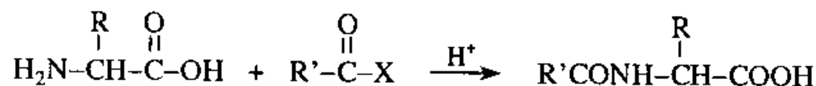


24. Phản ứng của α-amino axit

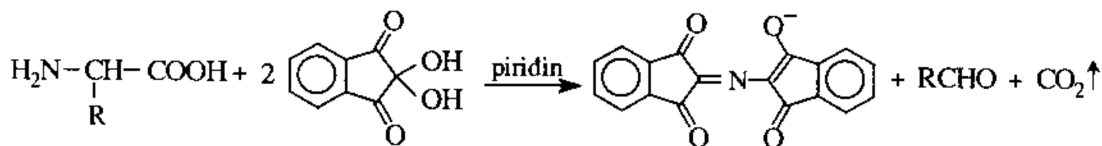
1. Este hoá:



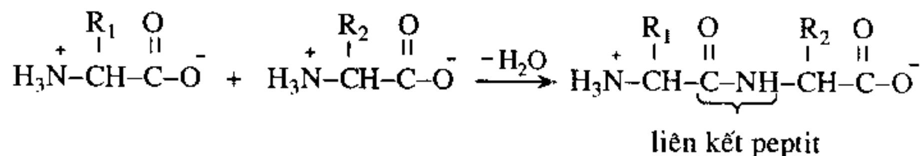
2. Axyl hoá tạo amit:



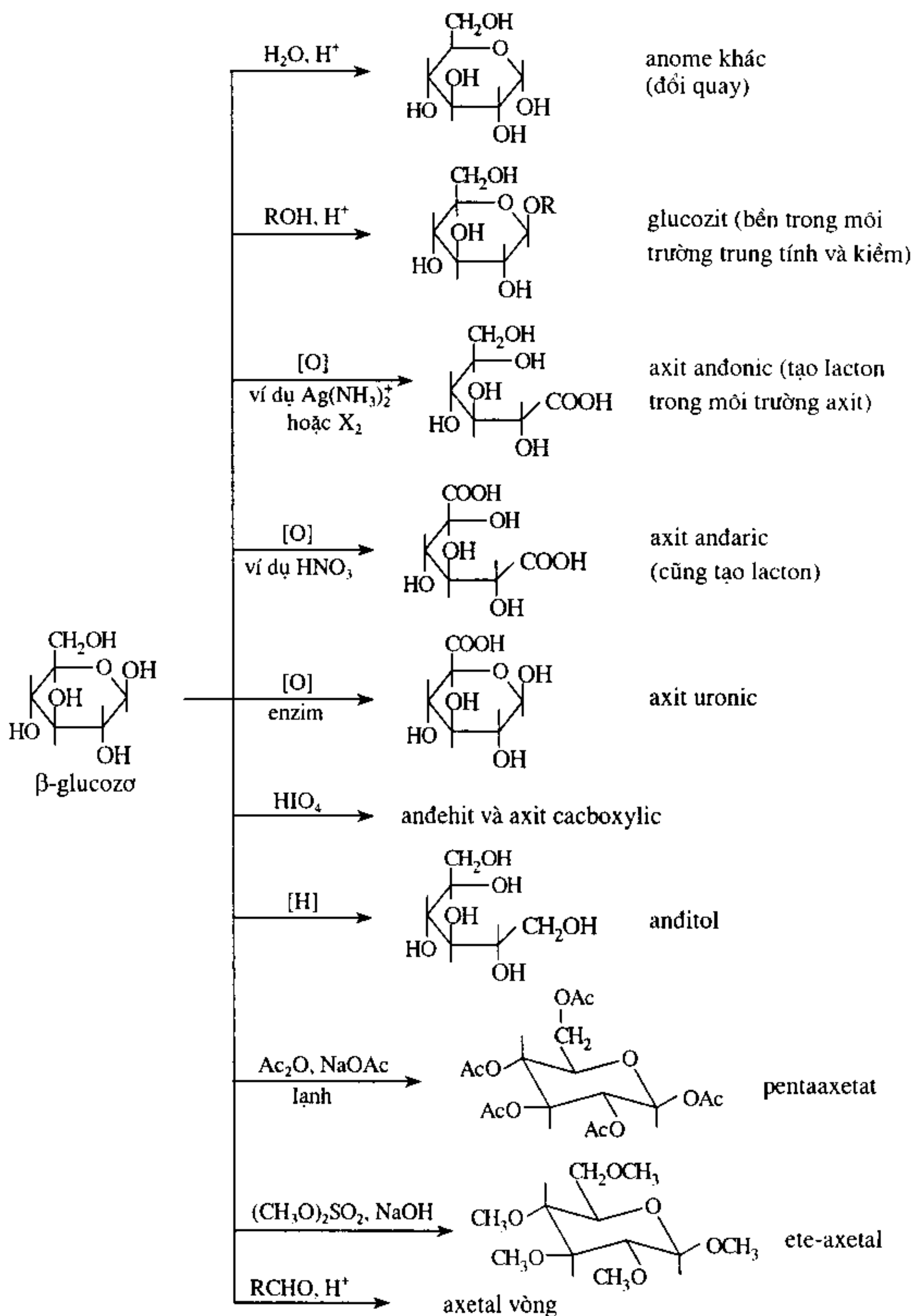
3. Phản ứng với ninhidrin:



4. Hình thành liên kết peptit



25. Các phản ứng quan trọng của monosaccarit



Phần Hai

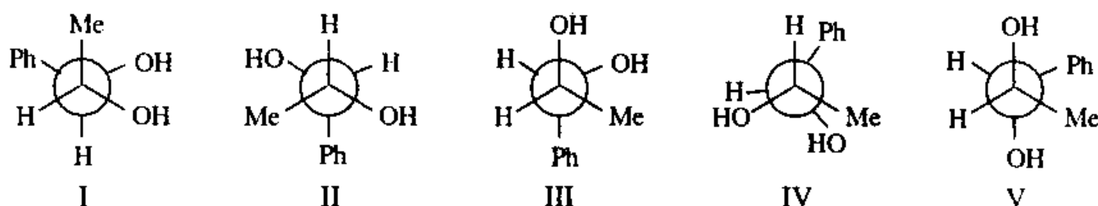
BÀI TẬP VÀ HƯỚNG DẪN GIẢI

Chương 1. ĐẠI CƯƠNG

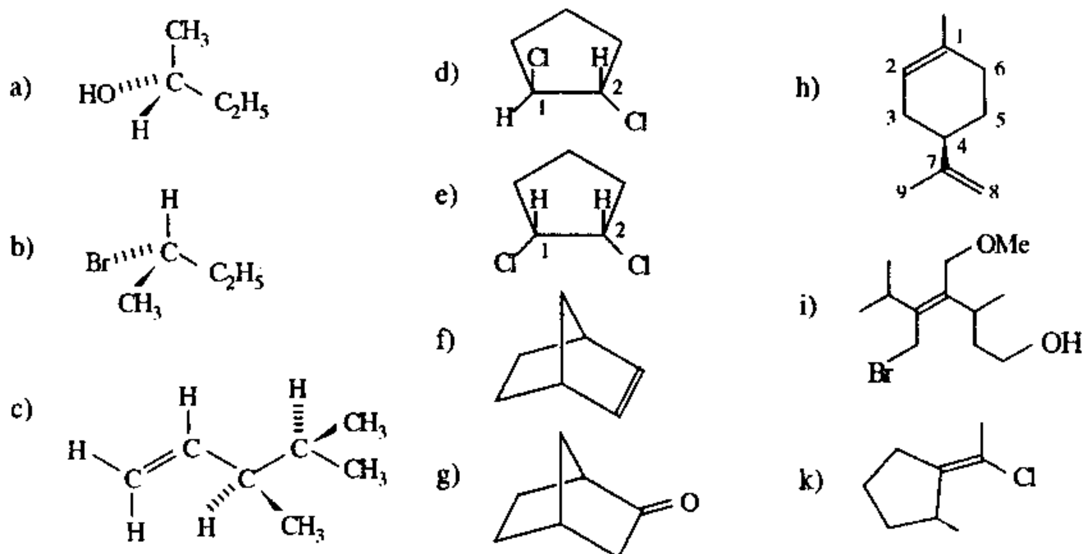
I. BÀI TẬP

1.1. Viết công thức chiếu Niumen và công thức phối cảnh các đồng phân quang học của hợp chất 2,3-đibrompentan.

1.2. Hãy cho biết bản chất, mối quan hệ của các dạng khác nhau dưới đây:



1.3. Xác định cấu hình của mỗi cacbon không trùng vật ảnh trong các hợp chất sau:



1.4. Viết các cấu dạng của xiclohexan-1,2-điol:

- Tiến hành khảo sát hợp chất trên bằng phổ hồng ngoại người ta thấy rằng khi chuyển từ dung dịch đặc sang dung dịch loãng không ảnh hưởng đến cường độ và vị trí của vân hiđroxi liên kết. Trong trường hợp này cấu dạng nào là hợp lí nhất.

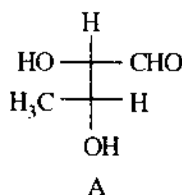
- Biết rằng điol được tách ra thành 2 đối quang. Hãy dẫn ra cấu dạng duy nhất của nó.

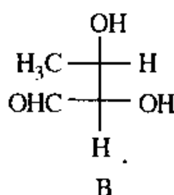
1.5. Trong các công thức trình bày dưới đây:

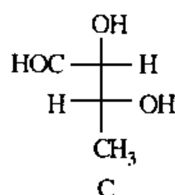
- Các công thức nào mô tả phân tử được xem như trong cùng một cấu hình và cùng một cấu dạng.

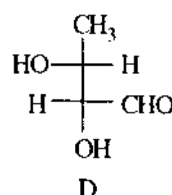
- Các công thức nào mô tả phân tử trong cùng một cấu hình nhưng trong các cấu dạng khác nhau.

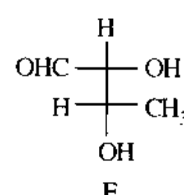
- Đâu là bản chất của mối quan hệ (đối quang, đồng phân lập thể không đối quang) giữa những cấu hình khác nhau đã được xem xét của phân tử đó.

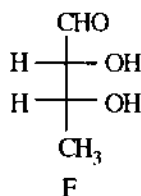


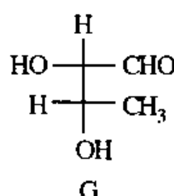


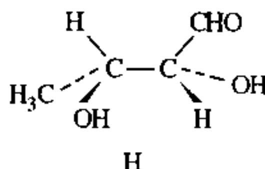


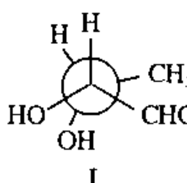


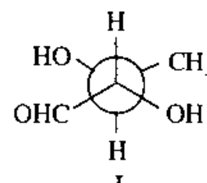












1.6.

a) Xeton α, β không no và β có nhóm thế kiểu $R{-}CH{=}CHCOCH_3$ có cấu hình *trans*. Trong trường hợp này chúng có cấu dạng nào?

b) Khi khử hoá xúc tác ankin tương ứng trên kim loại thì ngược lại, sẽ nhận được sản phẩm là hợp chất *cis*. Cấu dạng của xeton không no *cis* có giống với cấu dạng của xeton không no *trans* không?

c) Hiện nay người ta đã điều chế được xeton β, β- hai nhóm thế kiểu $R{-}CMe{=}CHCOCH_3$. Cấu dạng nào có xác suất lớn nhất?

d) Hãy xét một số hợp chất có hai nhóm thế, trong đó ở vị trí α có nhóm metyl. Bằng phương pháp hồng ngoại đã chứng minh được rằng chúng có cấu dạng *s-trans*. Mô hình nào là chính xác cho các hợp chất ấy?

e) Hãy xác định hoá lập thể của xeton ba nhóm thế.

1.7. a) Có một dãy hợp chất vòng 6 cạnh: axit benzoic (A), xiclohexanol (B), phenol (C), *p*-nitrophenol (D), *p*-metylphenol (E), *m*-nitrophenol (F), *m*-bromphenol (G). Sắp xếp các chất trên theo trình tự tăng dần tính axit. Tính pK_a của F biết pK_a của C = 9,95; ρ của dãy phenol là 2,1; $\sigma^*_{NO_2} = 2{,}80$; $\sigma_{m-NO_2} = 0{,}71$; $\sigma^1_{NO_2} = 0{,}63$.

b) X, Y, Z là các axit metoxibenzoic đồng phân của nhau có λ_{max} / ε trên phổ UV lần lượt là 235 nm/ 6800, 235 nm/ 6200 và 255 nm/ 14000. Phổ IR của X và Z tương tự nhau

còn của Y có cực đại rất tù ở khoảng 3150 cm^{-1}. Tìm công thức cấu tạo của X, Y và Z. Ba axit trên có pK_a ghi theo thứ tự giảm dần là 4,47; 4,09 và 4,09. So sánh tính axit của chúng.

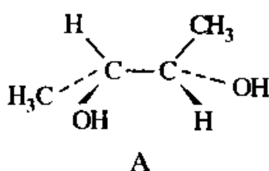
1.8. Hãy liệt kê (bằng cách dùng các chữ *R, S*) các đồng phân của 4,6-đicloheptan-2-ol. Dùng công thức phối cảnh (nét chấm, nét đậm) biểu diễn một đồng phân *RSR* (ghi ký hiệu *R, S* vào cacbon bất đối).

1.9. Viết công thức các đồng phân của:

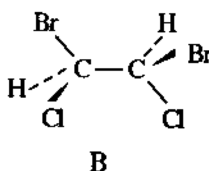
a) 1,3-đicloxiclopentan (có ghi cấu hình của C^*).

b) 1-metyl-2,3-đicloxiclopropan.

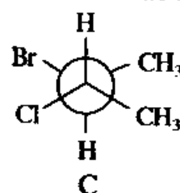
1.10. Viết công thức Niumen và công thức phối cảnh của các hợp chất sau:



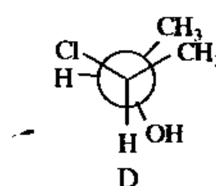
A



B



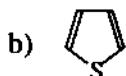
C



D

1.11. Viết cấu trúc cộng hưởng của các hợp chất sau:

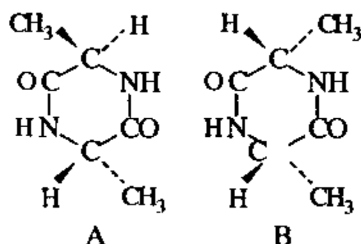
a) RCOOCOR'

b) 

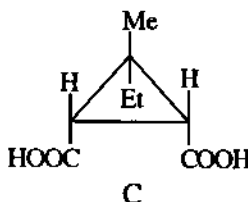
c) $CH_2=CHCOO^-$

d) $CH_2=CH\overset{+}{C}HR$

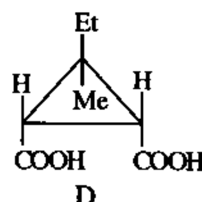
1.12. Hãy cho biết các hợp chất nào dưới đây có tính quang hoạt?



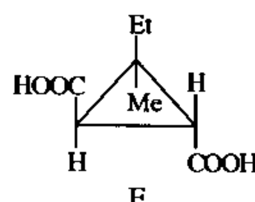
A B



C



D



E

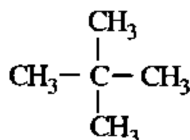
1.13. Viết công thức cấu trúc các dạng hỗ biến của:

a) 2-mecapto-5-phenylamino-1,3,4-thiađiazol;

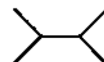
b) 2-amino-6-hiđroxipurin (guanin).

1.14. Viết công thức cấu trúc các monoancol vòng chứa 5C.

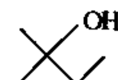
1.15. Hãy gọi tên và sắp xếp các hợp chất sau theo thứ tự tăng dần nhiệt độ sôi. Giải thích nguyên nhân của sự sắp xếp đó:









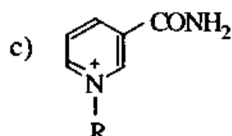


1.16. Hãy sắp xếp theo thứ tự giảm dần độ axit của các hợp chất sau đây: axeton, etanol, etyl axetat, etyl axetoaxetat.

1.17. Viết các dạng cộng hưởng và dạng hỗ biến của etyl axetoaxetat (etyl 3-oxo-butanoat) và axetylaxeton (pentan-2,4-đion).

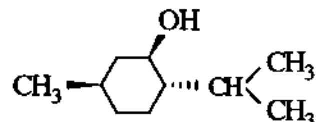
1.18. Viết các dạng hỗ biến của các hợp chất sau:

a) Nitrobenzen b) Ure (NH_2CONH_2)

c) 

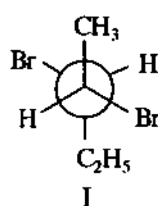
d) Guanidin ($NH_2C(NH)NH_2$)

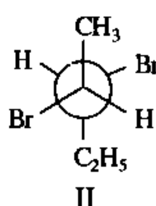
1.19. Hãy biểu diễn hai cấu dạng ghế của (–)-mentol. Cho biết dạng nào bền nhất:

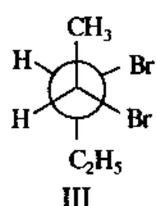


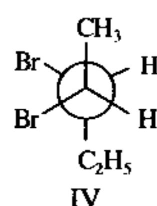
II. HƯỚNG DẪN GIẢI

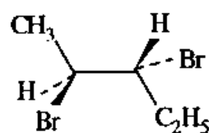
1.1.

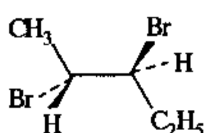


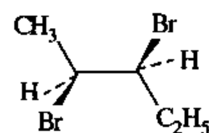


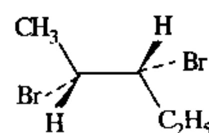












I và II, III và IV là các đối quang.

I và III, I và IV, II và III, II và IV là các đồng phân quang học không đối quang (đồng phân đia).

1.2. I: một trong các đối quang erythro.

II: một trong các đối quang threo.

III: đối quang của I.

IV: đồng phân cấu dạng của I.

V: đồng phân cấu dạng của II.

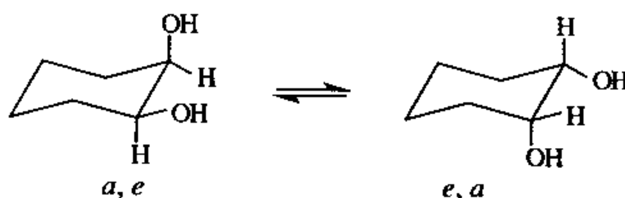
Các hợp chất I, IV và III là đồng phân đia của II và V (và ngược lại).

1.3. a) *R* c) *R* e) *R, S* g) *R, S* i) *E*

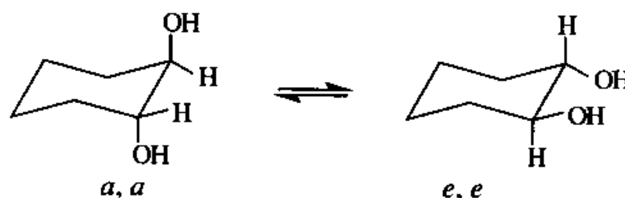
b) *S* d) *S, S* f) *R, S* h) *R* k) *Z*

1.4.

- Các dẫn xuất *cis*-1,2-điol:



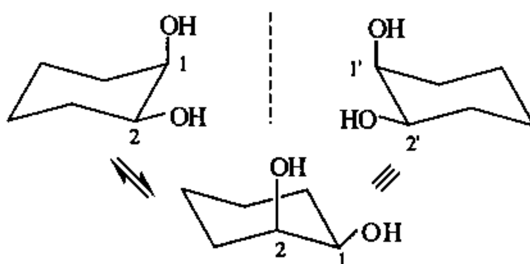
Các dẫn xuất *trans*-1,2-điol:



- Sự khảo sát vân ν_{O-H} trong phổ hồng ngoại cho thấy cường độ của nó không phụ thuộc nồng độ dung dịch. Do đó trong sản phẩm này tồn tại liên kết hiđro nội phân tử nên không thay đổi khi pha loãng.

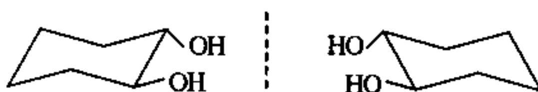
Sự tạo thành liên kết hiđro nội phân tử cho phép loại trừ cấu dạng *a,a*, vì trong cấu dạng này hai nhóm hiđroxi ở xa nhau nhất; Vì vậy có 3 cấu dạng có thể là *a,e*; *e,a* và *e,e*; trong đó các nhóm OH ở cách nhau không xa.

- Chúng ta hãy xem cấu dạng *a,e* và *e,a* của dẫn xuất *cis*-1,2. Mỗi cấu dạng đều tìm thấy đối quang của mình:



Tuy nhiên, cân bằng cấu dạng cho phép bất kì lúc nào chuyển đối quang đã cho thành ảnh gương của nó. Do đó dẫn xuất *cis*-1,2 không thể tách thành đối quang; đó là dạng *meso*.

Ngược lại, đối với dẫn xuất *trans* (*a,e*)-1,2 có thể vẽ ảnh gương, đó là đối quang thực thụ có thể tách ra được:



Mặc dù có tồn tại cân bằng cấu dạng nhưng ảnh của hai đối quang ấy không thể trùng khít lên nhau.

Dẫn xuất *trans-e,e* do đó tồn tại ở hai dạng quang hoạt và có thể tách ra được.

Như vậy, xiclohexan-1,2-điol tồn tại ở cấu dạng đi*equatorial*. Cấu dạng này là thuận lợi nhất về mặt không gian bởi vì ở vị trí này các nhóm hiđroxi có thể tích tương đối lớn ở xa nhau nhất và xa các phần khác của vòng.

1.5. A, C, D, H có cùng cấu hình và cấu dạng.

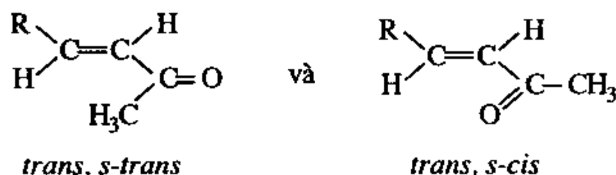
• F, I về mọi điểm là giống nhau, có cùng cấu hình với A, C, D, H nhưng có cấu dạng khác A, C, D, H.

• E và J có cùng cấu hình và là những đối quang của A, C, D, H, F, I, nhưng chúng có hai cấu dạng khác nhau.

• G và B có cùng cấu hình và là đồng phân *đia* của A, C, D, H, F, I và của cả E, J.

1.6.

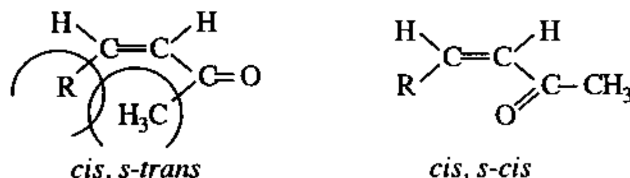
a) Đối với *trans*-ankyliđenaxeton về mặt lí thuyết có thể có hai cấu dạng sau:



trans, s-trans *trans, s-cis*

Cấu dạng *s-trans* sẽ bền hơn nếu nó không bị ảnh hưởng của yếu tố không gian. Do đó xeton liên hợp như thế sẽ tồn tại ở dạng *trans, s-trans*.

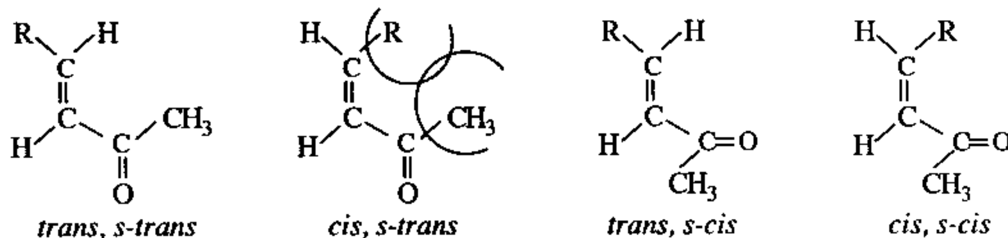
b) Từ hai cấu dạng có thể của *cis*-ankyliđenaxeton, một dạng (*s-trans*) sẽ không thuận lợi về mặt không gian vì có hiệu ứng kiểu "mezityl oxit":



cis, s-trans *cis, s-cis*

Vì vậy cấu dạng hợp lí với loại xeton này sẽ là *cis, s-cis*, sự thay đổi cấu hình xung quanh liên kết đôi làm thay đổi cấu dạng xung quanh liên kết đơn nối hai hệ không no.

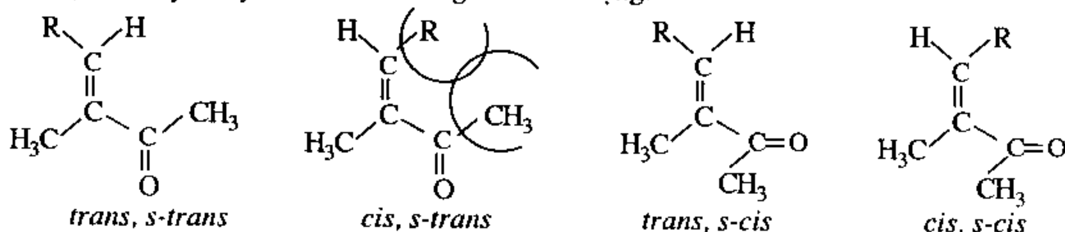
c) β-Metylankyliđenaxeton có thể tồn tại ở bốn cấu dạng sau:



trans, s-trans *cis, s-trans* *trans, s-cis* *cis, s-cis*

Cấu dạng *cis, s-trans* không thuận lợi vì hiệu ứng không gian kiểu "mesityl oxit". Ba cấu dạng khác không có hiệu ứng không gian, thuận lợi nhất vẫn là dạng *s-trans*. Vì vậy cấu dạng phù hợp là *trans, s-trans*.

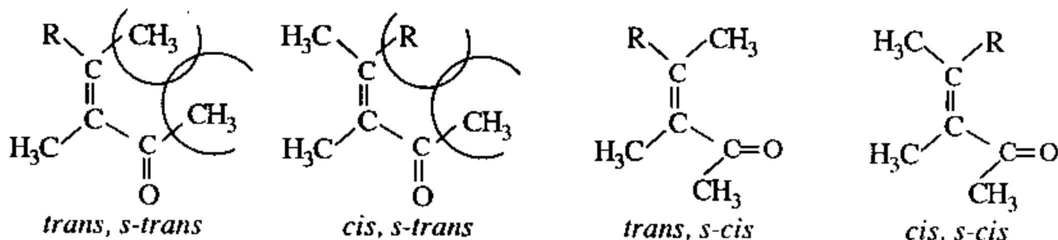
d) α-Metylankylidenaxeton cũng có 4 cấu dạng:



(tạm gọi vị trí của H khác phía với CH_3 là *trans*).

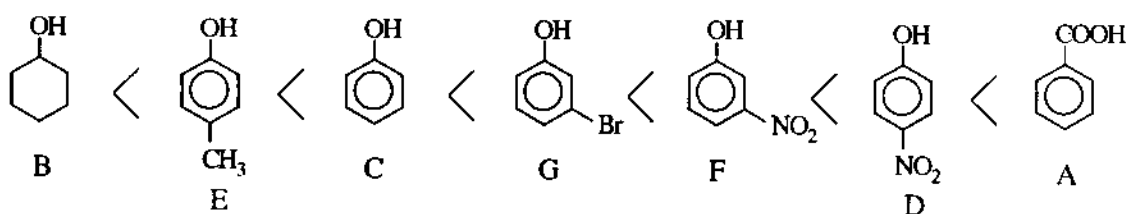
Phổ hồng ngoại cho biết không có cấu hình *cis* nên ta loại trừ, một cấu dạng *s-trans* bị án ngữ không gian. Vì vậy cấu dạng phù hợp chính là *trans, s-trans*.

e) Từ bốn cấu dạng có thể, loại trừ hai cấu dạng do có ảnh hưởng của án ngữ không gian, từ hai cấu dạng *s-cis*, bền hơn sẽ là cấu hình *trans*:



Do đó α-xeton không no thế hoàn toàn sẽ có cấu dạng *trans, s-cis*.

1.7. a) Tính axit:



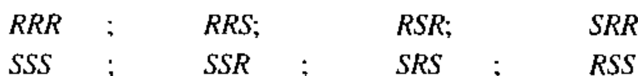
Giải thích bằng hiệu ứng cảm ứng và hiệu ứng liên hợp. Tính pK_a (F): áp dụng phương trình Hammet với $\sigma_{m-NO_2} = 0{,}71$, tính được pK_a (F) = 8,46.

b) Dựa vào phổ UV suy ra Z là *p*-$CH_3OC_6H_4COOH$ (có λ_{max} và ε_{max} đều lớn nhất, do hiệu ứng +*C* của *p*-OCH_3).

Dựa vào phổ IR suy ra Y là *o*-$CH_3OC_6H_4COOH$ (có liên kết hiđro nội phân tử) còn X là *m*-$CH_3OC_6H_4COOH$.

Tính axit:	Z	<	X	≈	Y
	do hiệu ứng +*C* của *p*-OCH_3		hiệu ứng –*I*		hiệu ứng *ortho*

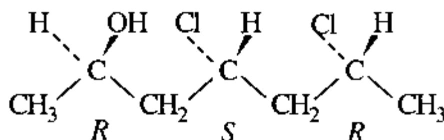
1.8. $CH_3CHOHCH_2CHClCH_2CHClCH_3$ có $3C^*$ nên có 8 đồng phân lập thể:



RRR ; *RRS*; *RSR*; *SRR*

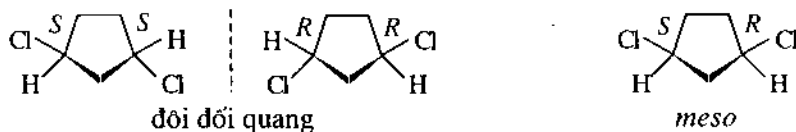
SSS ; *SSR* ; *SRS* ; *RSS*

Công thức của đồng phân *RSR*:

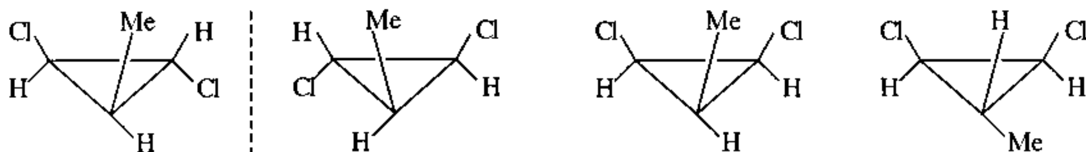


1.9.

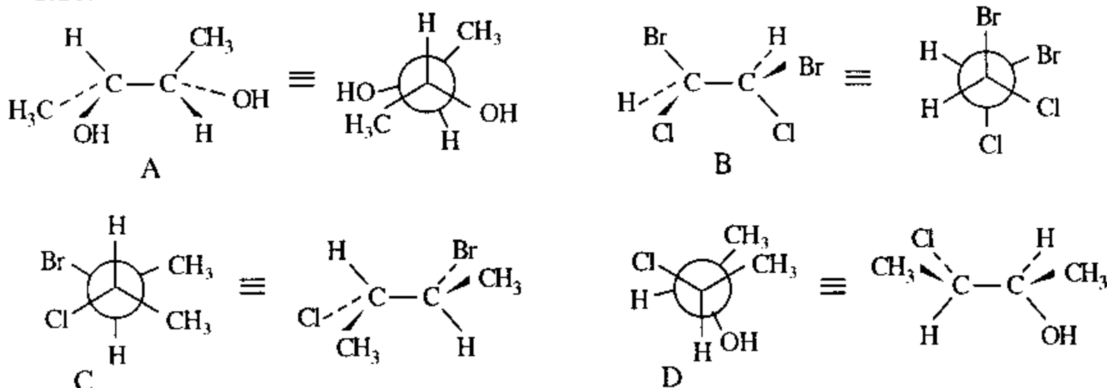
a) 1,3-Đicloxiclopentan có $2C^*$ bất đối nhưng giống nhau nên chỉ còn ba đồng phân:



b) 1-Metyl-2,3-đicloxiclopropan có $3C^*$ nhưng trong đó có $2C^*$ giống nhau nên chỉ còn lại một đôi đối quang và hai đồng phân *meso*:

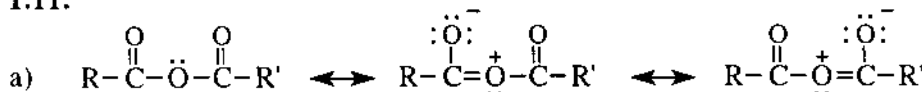


1.10.

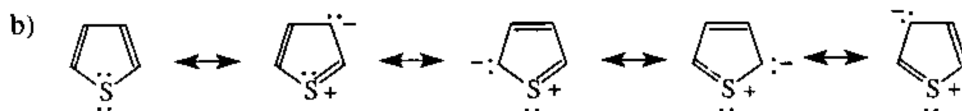


1.11.

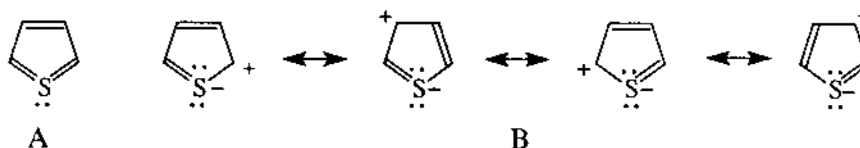
a)



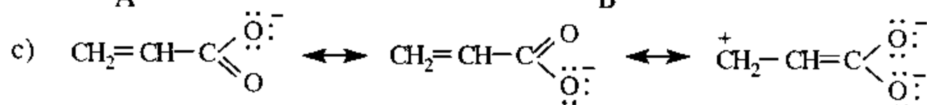
b)



Vì S ở chu kỳ ba của bảng hệ thống tuần hoàn, nó có thể dùng obitan 3*d* để mở rộng bát tử. Vì vậy cần phải tính bổ sung hai cấu trúc A và B:

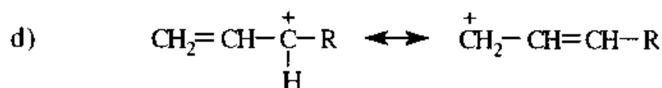


c)



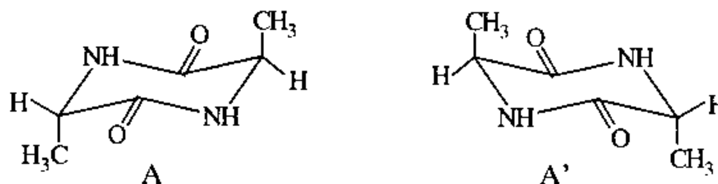
Hai cấu trúc đầu đóng vai trò như nhau, cấu trúc thứ ba ít quan trọng hơn.

d)

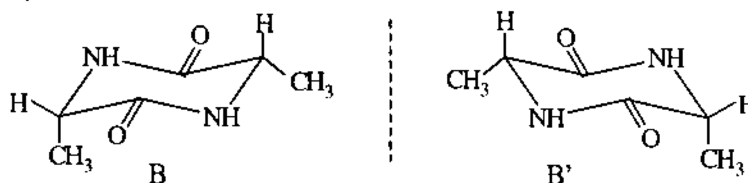


Nếu R là gốc ankyl thì cấu trúc đầu quan trọng hơn cấu trúc thứ hai bởi vì hiệu ứng đẩy electron của gốc R làm bền hoá ion bậc hai so với ion bậc một.

1.12. Cấu trúc A có thể viết:



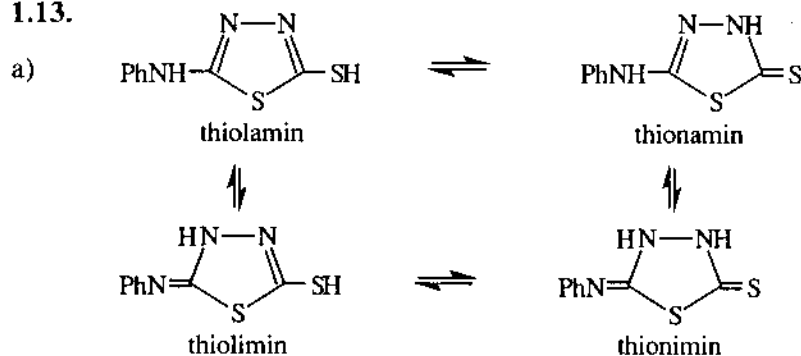
A có tâm đối xứng, nó hoàn toàn trùng với ảnh gương A' vì vậy nó không quang hoạt. B quang hoạt:



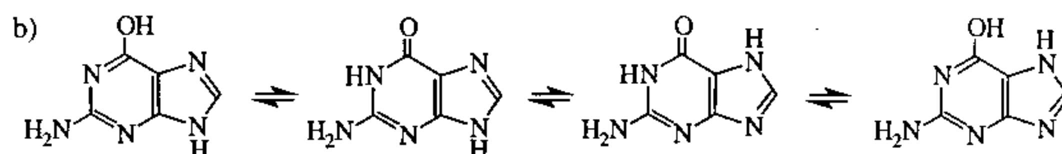
C và D có mặt phẳng đối xứng trong phân tử nên không quang hoạt, E không có mặt phẳng đối xứng do đó quang hoạt.

1.13.

a)



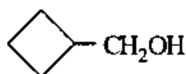
b)

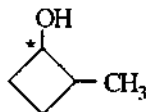


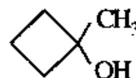
1.14.

- Vòng 5 cạnh có một ancol 

- Vòng 4 cạnh có bốn đồng phân:

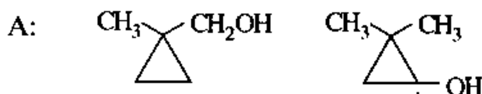


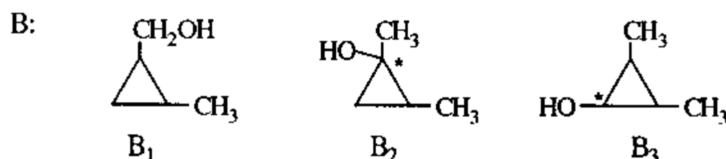


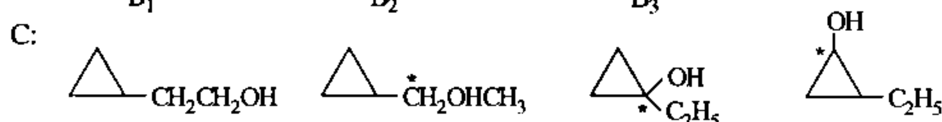




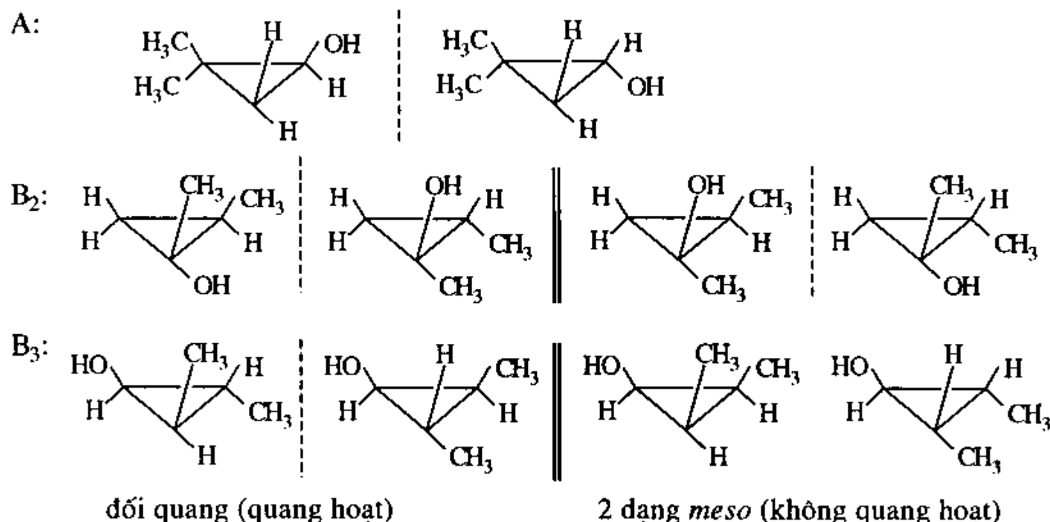
- Vòng ba cạnh có ba loại:





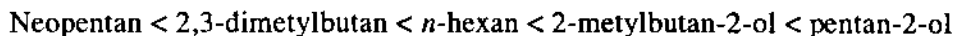


Một số đồng phân quang học:

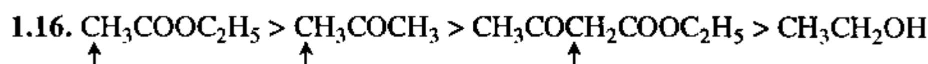


đối quang (quang hoạt) 2 dạng *meso* (không quang hoạt)

1.15. Neopentan nhẹ nhất, có cấu trúc khối cầu và lực hút van der Waals bé nhất; 2,3-đimetylbutan có độ phân nhánh lớn hơn (và có diện tích bề mặt bé hơn) *n*-hexan nên có nhiệt độ sôi thấp hơn *n*-hexan. Hai hợp chất còn lại có liên kết hiđro và pentan-1-ol; có diện tích lớn hơn, có lực hút van der Waals lớn hơn nên có nhiệt độ sôi cao nhất. Vậy ta có dãy tăng dần nhiệt độ sôi như sau:

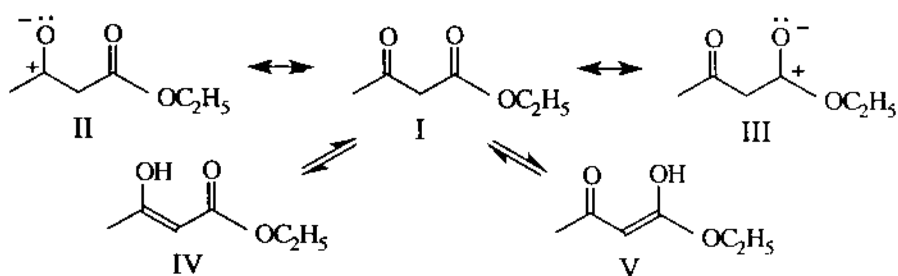


Neopentan < 2,3-đimetylbutan < *n*-hexan < 2-metylbutan-2-ol < pentan-2-ol



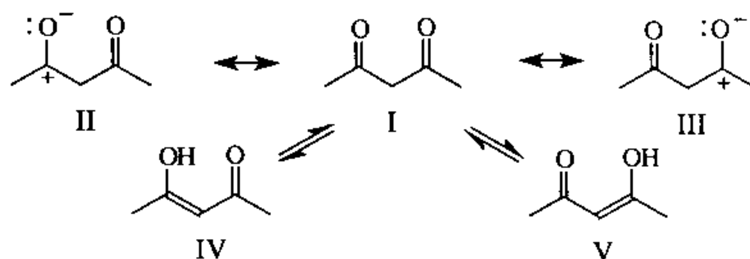
1.16. $CH_3COOC_2H_5 > CH_3COCH_3 > CH_3COCH_2COOC_2H_5 > CH_3CH_2OH$

1.17.



I, II, III: dạng cộng hưởng;

I, IV, V: dạng *tautome* (hỗ biến).

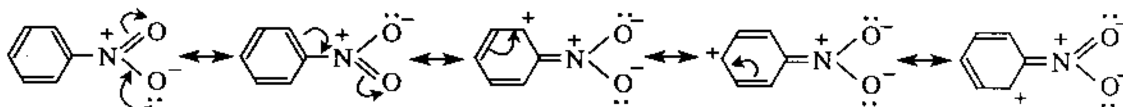


I, II, III: dạng cộng hưởng;

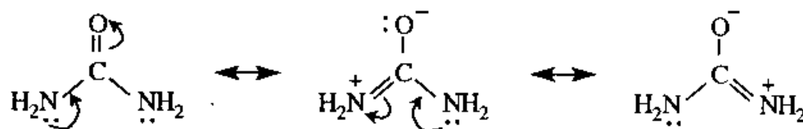
I, IV, V: dạng *tautome* (hỗ biến).

1.18.

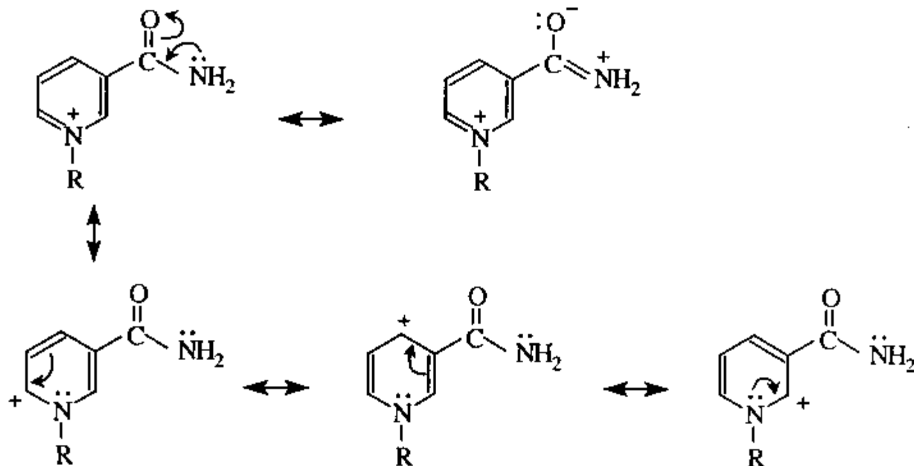
a)



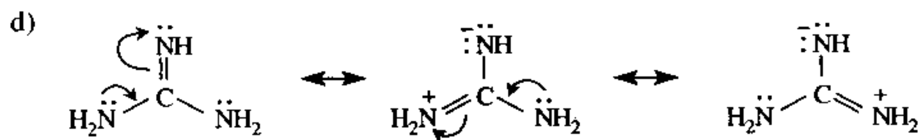
b)



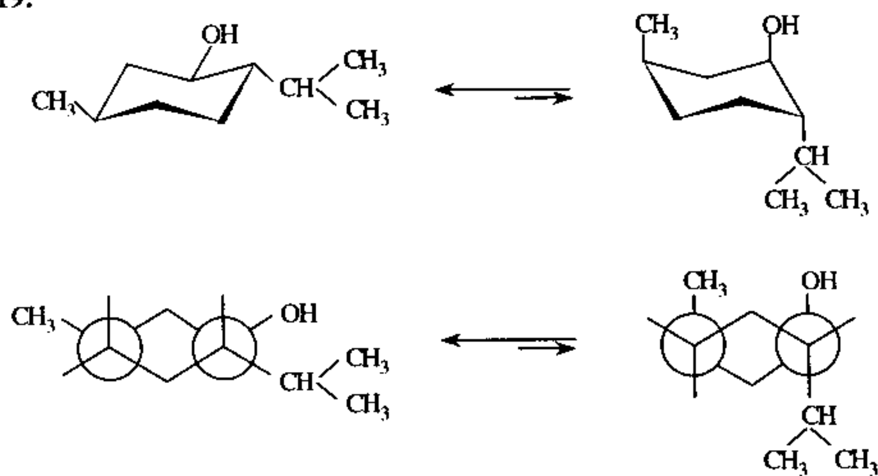
c)



d)


NH
H2N
C
NH2
NH
H2N
C
NH2
NH
H2N
C
NH2

1.19.


OH
CH3
CH
CH3
CH3
CH3
OH
CH
CH3
CH3
CH3
OH
CH
CH3
CH3
CH3
OH
CH
CH3
CH3

Chương 2. HIĐROCACBON NO

I. BÀI TẬP

2.1. Các ankan nào sau đây không thể tổng hợp bằng phương pháp Vuyêc với hiệu suất tốt được? Giải thích. Hãy tổng hợp các ankan ấy từ ankyl halogenua có hai C trở lên.

a) 2,4-đimetyl pentan.

b) 2,5-đimetyl hexan.

c) 3-metyl pentan.

d) 2,2-đimetyl pentan.

2.2. Hãy chọn halogenua hữu cơ và cuprat thuận lợi để điều chế 2-metylbutan.

2.3. Từ 1-brom-3-metylbutan và hợp chất có 2C (nếu cần), viết sơ đồ tổng hợp:

a) 2-metylbutan.

b) 2,7-đimetyloctan.

c) 2-metylhexan.

2.4. Từ propen hãy điều chế 2-metylpentan.

2.5. Từ xiclopropan hãy điều chế 2,3-đimetylbutan.

2.6. Từ axit stearic viết sơ đồ điều chế 1-brompentađecan.

2.7. Viết công thức và gọi tên các đồng phân của bixiclooctan.

2.8. Viết cơ chế phản ứng của 2-metylpropan và CCl_4 được thực hiện ở $130 \div 140^oC$ với sự có mặt của *t*-butyl peoxit.

2.9. Từ xiclohexanol và các hoá chất vô cơ cần thiết khác hãy điều chế 1,2,3-triđoteroxiclohexan.

2.10. Hợp chất nào có công thức $C_4H_8Br_2$ có thể chuyển thành metylxiclopropan khi phản ứng với iotmetyl kẽm iođua (ICH_2ZnI).

2.11. Các anken nào được chọn dùng để điều chế dẫn xuất của xiclopropan sau đây bằng phản ứng với iotmetyl kẽm iođua.

a) 1-metylbixiclo [5.1.0] octan.

b) Spiro [2.3] hexan.

2.12. Vẽ cấu dạng bền nhất của các hợp chất sau:

a) *cis*-1,2-đimetylxiclohexan.

b) *trans*-1,2-đimetylxiclohexan.

c) *trans*-1,3-đimetylxiclohexan.

d) *trans*-1,4-đimetylxiclohexan.

Sắp xếp các hợp chất này theo thứ tự giảm dần tính bền.

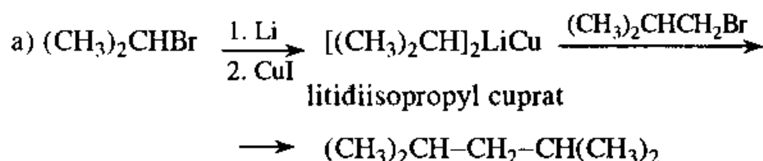
2.13. Từ xiclohexan và hợp chất không vòng tuỳ ý chọn, hãy điều chế decalin.

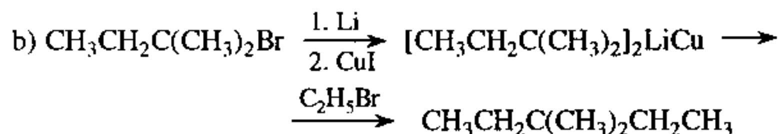
2.14. Vẽ các đồng phân lập thể của 1,2- và 1,3-đimetylxiclobutan.

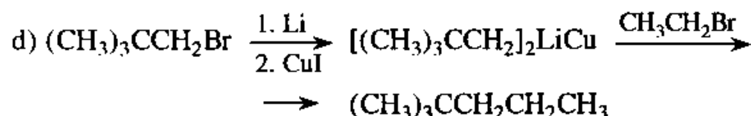
2.15. Vẽ các đồng phân lập thể của 1,2- và 1,3-đimetylxiclopentan. Nhận xét.

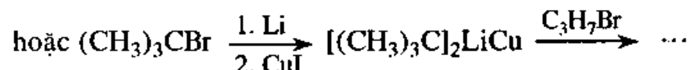
II. HƯỚNG DẪN GIẢI

2.1. Các ankan a), c) và d) không thể tổng hợp bằng phương pháp Vuyêc với hiệu suất tốt được vì bằng phương pháp này sẽ nhận được hỗn hợp ba chất:



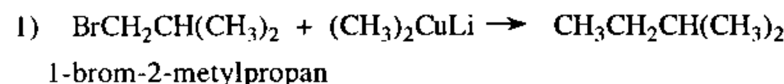


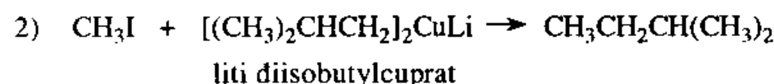


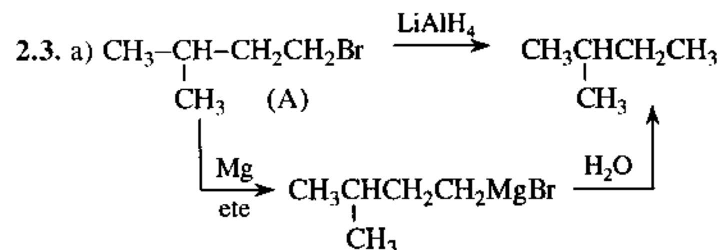


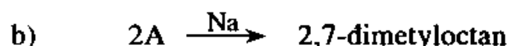
Chú ý: Litiđiankylcuprat chỉ phản ứng với ankyl halogenua bậc một (RCH_2X) hoặc bậc hai (R_2CHX).

2.2. Có hai khả năng tạo liên kết CH_3-CH_2:

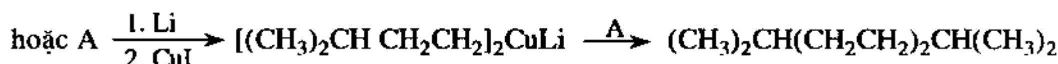




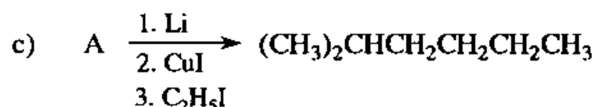




b) $2A \xrightarrow{Na} $ 2,7-đimetyloctan



hoặc $A \xrightarrow[2.\ CuI]{1.\ Li} [(CH_3)_2CH\ CH_2CH_2]_2CuLi \xrightarrow{A} (CH_3)_2CH(CH_2CH_2)_2CH(CH_3)_2$



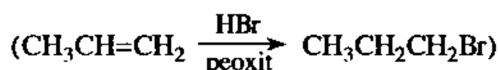
c) $A \xrightarrow[2.\ CuI \quad 3.\ C_2H_5I]{1.\ Li} (CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2CH_3$



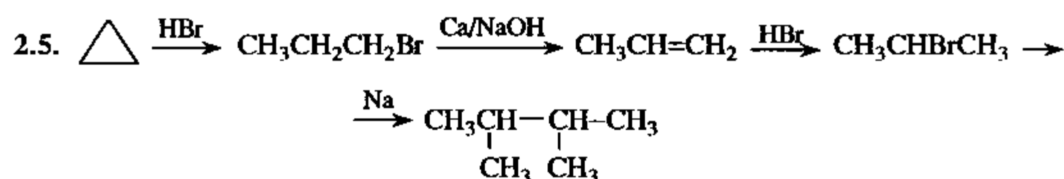
2.4. $CH_3CH{=}CH_2 + HCl \rightarrow CH_3CHClCH_3$



$CH_3CHClCH_3 \xrightarrow[2.\ CuI]{1.\ Li}$ *iso*-$Pr_2CuLi \xrightarrow{C_3H_7Br} (CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_3$

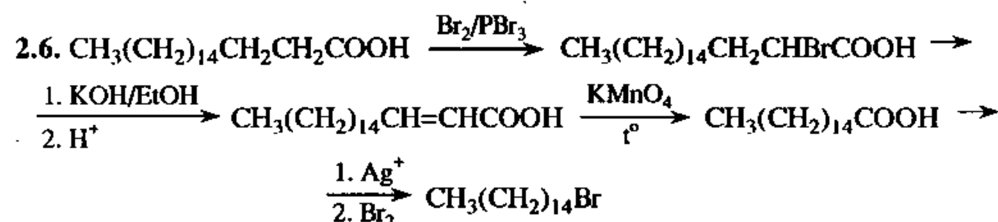


$(CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow[peoxit]{HBr} CH_3CH_2CH_2Br)$



2.5. $\triangle \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow{Ca/NaOH} CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3CHBrCH_3 \rightarrow$

$\xrightarrow{Na} CH_3CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_3$

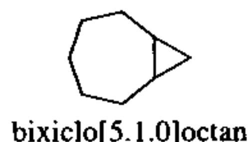


2.6. $CH_3(CH_2)_{14}CH_2CH_2COOH \xrightarrow{Br_2/PBr_3} CH_3(CH_2)_{14}CH_2CHBrCOOH \rightarrow$

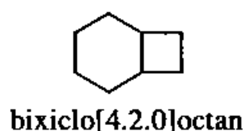
$\xrightarrow[2.\ H^+]{1.\ KOH/EtOH} CH_3(CH_2)_{14}CH{=}CHCOOH \xrightarrow[t^o]{KMnO_4} CH_3(CH_2)_{14}COOH \rightarrow$

$\xrightarrow[2.\ Br_2]{1.\ Ag^+} CH_3(CH_2)_{14}Br$

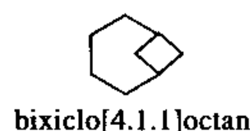
2.7. Có sáu đồng phân:



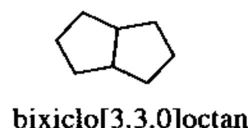
bixiclo[5.1.0]octan



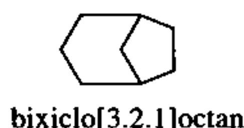
bixiclo[4.2.0]octan



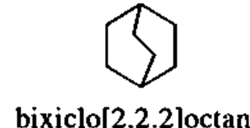
bixiclo[4.1.1]octan



bixiclo[3.3.0]octan



bixiclo[3.2.1]octan



bixiclo[2.2.2]octan

2.8. Phản ứng được thực hiện theo cơ chế gốc tự do:



$(Me_3CO)_2 \rightarrow 2Me_3CO^{\bullet}$



$Me_3CO^{\bullet} + Me_3CH \rightarrow Me_3COH + Me_3C^{\bullet}$ khơi mào



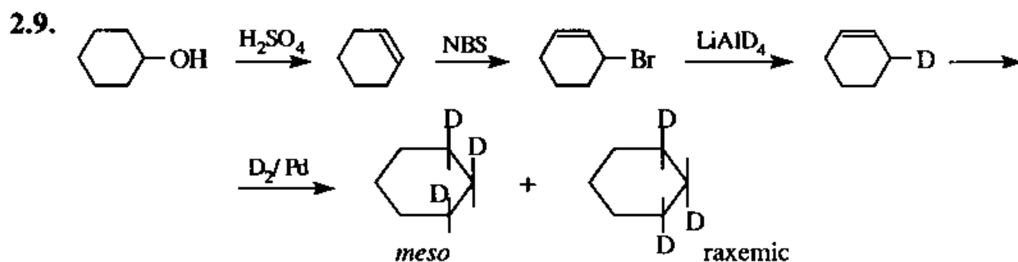
$Me_3C^{\bullet} + CCl_4 \rightarrow Me_3CCl + CCl_3^{\bullet}$ phát triển 1



$CCl_3^{\bullet} + Me_3CH \rightarrow CHCl_3 + Me_3C^{\bullet}$ phát triển 2

Quá trình phát triển dây chuyền cho đến khi các gốc gặp nhau xảy ra sự ngắt mạch.

2.9.

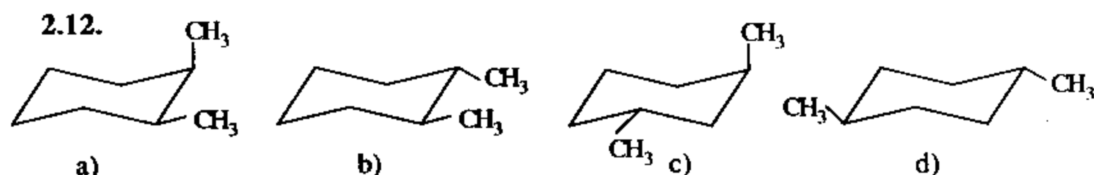


2.10. 1,3-đibrombutan và 1,3-đibrom-2-metylpropan.

2.11. a) 1-metylxiclohepten.

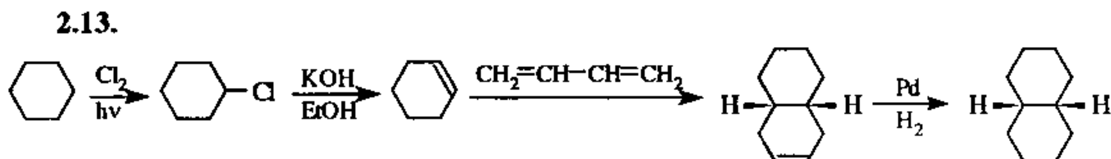
b) metyliđenxiclobutan.

2.12.

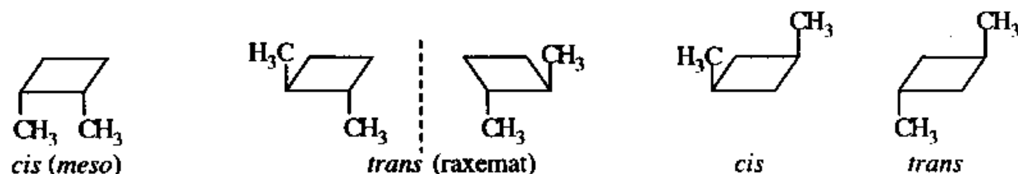


Tính bền giảm theo dãy d) > b) > c) > a).

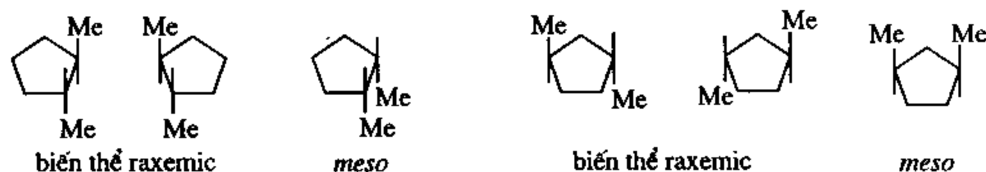
2.13.



2.14.



2.15.



Tất cả các đồng phân *trans* tồn tại đôi đối quang

đồng phân *cis* - *meso*.

Chương 3. ANKEN, ANKIN

I. BÀI TẬP

3.1. Từ axetilen hãy điều chế:

a) (*E*)– hex-3-en.

b) (*Z*)– hex-3-en.

3.2. Hãy chọn hợp chất cacbonyl và ylit để tổng hợp các anken sau:

a) 3-metylhept-3-en.

b) Pent-1-en.

c) $C_6H_5CH_2CH{=}C(CH_2CH_3)_2$.

d) 2-xiclopentylidenpropan.

3.3. Dùng phản ứng Wittig để tổng hợp:

a) Benzyliden xiclopentan.

b) $C_6H_5CH{=}CHCH_3$.

c) Stiren.

d) $CH_3CH_2CH_2CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$.

e) $C_6H_{11}C(CH_3){=}CH_2$.

3.4. Hãy cho biết các sản phẩm mong đợi khi oxi hoá bằng $KMnO_4$ các hợp chất sau:

a) Các anken C_4H_8.

b) Xiclobuten.

c) 1-metylxiclobuten.

d) 1,2-đimetylxiclobuten.

3.5. Từ benzen và các hợp chất hữu cơ có $C \leq 3$, viết sơ đồ tổng hợp *cis*-1-phenylhex-2-en.

3.6. Từ propan-2-ol hãy tổng hợp hex-1-en-5-in.

3.7. Từ ankin và halogenua bất đối hãy tổng hợp (*S*)-(*E*)-4-đơterohex-2-en.

3.8. Hãy tổng hợp 2-metylpent-1-en-3-in từ các hợp chất không nhiều hơn 3C.

3.9. A và B là hai hiđrocacbon được tách từ dầu mỏ có các tính chất vật lý và dữ kiện phân tích như sau:

	t_s (°C)	t_{nc} (°C)	% C	% H
A	68,6	–141	85,63	14,34
B	67,9	–133	85,63	14,34

A cũng như B làm mất màu nhanh chóng nước brom và dung dịch $KMnO_4$, khi ozon phân cho sản phẩm giống nhau. Hãy cho biết cấu trúc của A và B.

3.10. Từ but-2-in hãy tổng hợp rax. 2,3-đibrombutan và *meso*-2,3-đibrombutan.

3.11. Hãy cho biết sản phẩm của các phản ứng sau:

a) Anlyl bromua + xiclohexyl magie bromua.

b) Xiclopentađien + HCl khan.

c) 2-metylpropen + NBS, ánh sáng.

d) Pent-1-en + NBS, ánh sáng.

e) Buta-1,3-đien + nước brom.

f) Hexa-1,3,5-trien + Br_2 / CCl_4.

g) 1-(brommetyl)-2-metylxiclopenten, đun nóng trong CH_3OH.

h) Xiclopentađien + metylacrylat.

i) Xiclohexa-1,3-đien + MeOAcC≡CAcOMe.

3.12. Hợp chất X ($C_{10}H_{16}$) có thể hấp thụ ba phân tử hiđro. Ozon phân khử hoá X thu được axeton, anđehit fomic và 2-oxopentađial.

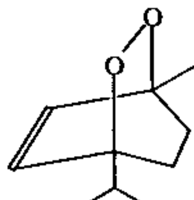
a) Viết công thức cấu tạo các hợp chất X thoả mãn tính chất trên.

b) Hiđrat hoá hoàn toàn 2,72 g chất X rồi lấy sản phẩm cho tác dụng với I_2/ NaOH thu được 15,76 g kết tủa màu vàng. Dùng công thức cấu tạo của chất X viết các phương trình phản ứng (chỉ dùng các sản phẩm chính, hiệu suất coi như 100%).

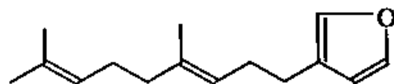
3.13. Từ metylenxiclopentan hãy điều chế 1,1-đimetylxiclopentan.

3.14. Hãy xác định các đơn vị isopren của các hợp chất sau:

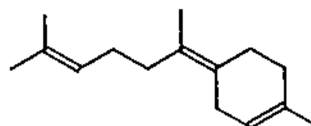
a) Ascariđol



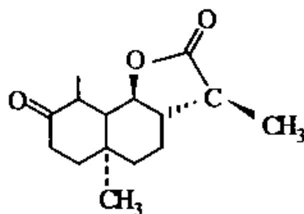
b) Đenđrolasin



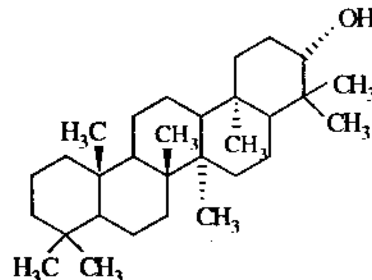
c) γ-Bisabolen



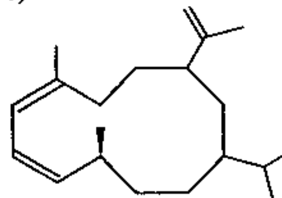
d) α-Santonin



e) Tetrahymanol

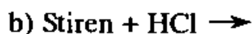


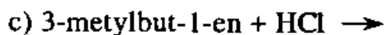
f) Cubiten



3.15. Cộng HX vào anken theo cách tạo cacbocation, vì vậy có thể có sự chuyển vị. Trong mỗi phản ứng dưới đây, hãy dự đoán các sản phẩm có thể có, kể cả chuyển vị.


a) 3,3-đimetylbut-1-en + HI $\longrightarrow$


b) Stiren + HCl $\longrightarrow$


c) 3-metylbut-1-en + HCl $\longrightarrow$


d) 4,4-đimetylpent-2-en + HCl $\longrightarrow$

3.16. Viết phương trình cho các giai đoạn trong quá trình oximercuri hoá - đemercuri hoá đối với 3,3-đimetylbut-1-en.

So sánh với sản phẩm hiđrat hoá trong môi trường HCl loãng.

3.17. Hãy cho biết sản phẩm phản ứng của hex-1-en với NBS trong CCl_4?

3.18. Từ but-2-enyl bromua làm thế nào thu được hỗn hợp but-1-en và but-2-en?

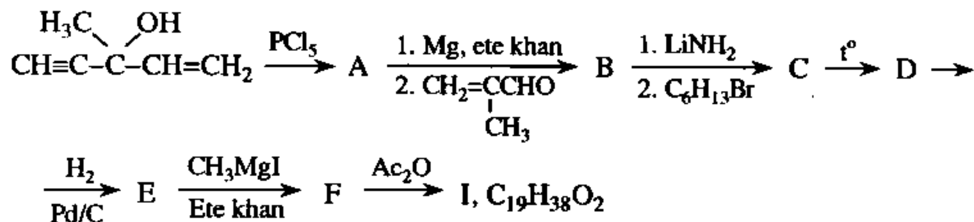
3.19. Hãy cho biết điều kiện để thực hiện phản ứng cộng và thế brom vào xiclohexen.

3.20. Từ propen, viết phương trình phản ứng điều chế:

a) 1-clopropan.

b) 2-metylpentan.

3.21. Hoàn thành sơ đồ phản ứng sau, xác định cấu trúc các hợp chất từ A đến I.

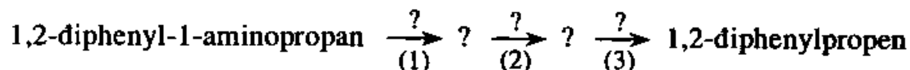


Ghi chú: A có 1H etilenic.

B có 5H etilenic.

D có 1H etilenic.

3.22. Cho sơ đồ chuyển hoá sau:



a) Hoàn chỉnh sơ đồ phản ứng trên.

b) Dùng công thức chiếu Fisơ viết lại sơ đồ chuyển hoá trên khi xác định được cấu hình của sản phẩm là *cis* (trường hợp 1) và *trans* (trường hợp 2).

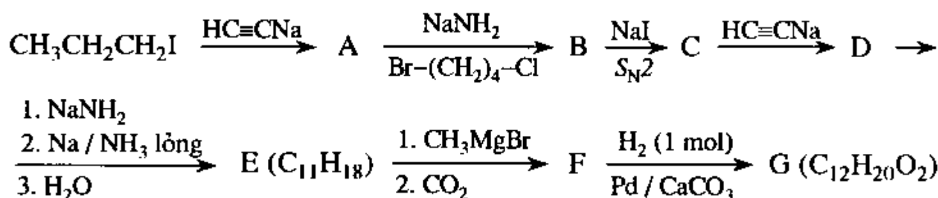
3.23. Hãy tổng hợp *cis*-3,3-đimetylnon-4-en với các chất đầu có tối đa 5C (có thể sử dụng hợp chất có hai nhóm chức).

3.24. a) *cis*-1-xiclohexylpropen cho tác dụng với axit peaxetic thu được hợp chất A, xử lí A với dung dịch xođa được B. Viết cơ chế phản ứng và hoá lập thể của hợp chất B.

b) Cần xử lí *trans*-1-xiclohexylpropen với hoá chất nào để nhận được hợp chất B.

c) Xử lí A bằng dung dịch axit clohiđric. Trình bày cơ chế phản ứng và hoá lập thể của sản phẩm nhận được nếu cho rằng phản ứng chỉ xảy ra theo cơ chế thuận lợi nhất.

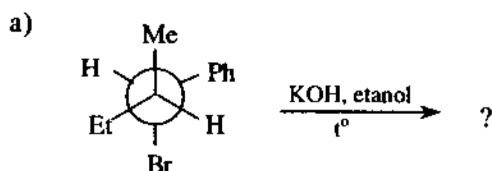
3.25. Hoàn thành sơ đồ phản ứng sau:



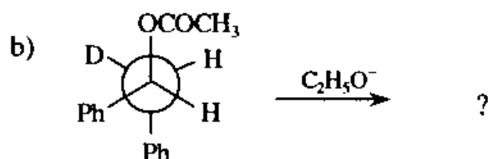
Gọi tên sản phẩm tạo thành và chỉ rõ cấu hình.

3.26. Hoàn thành các phản ứng sau:

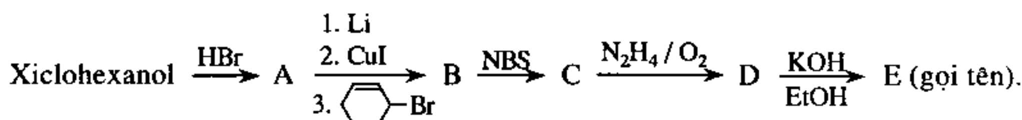
a)



b)



3.27. Hoàn thành dãy chuyển hoá sau:



3.28. Từ xiclohexan và hợp chất không vòng tuỳ ý chọn, hãy viết sơ đồ điều chế:

a) 3-etyliđenxiclohexen.

b) đixiclohexylaxetilen.

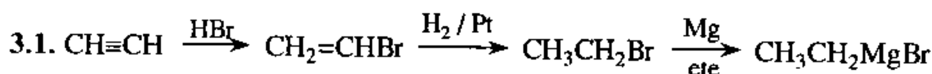
3.29. Hãy chọn halogenua hữu cơ và cuprat hợp lí để điều chế 1,3,3-trimetyl-xiclopenten.

3.30. Từ xicloheptanon hãy điều chế tropiliđen.

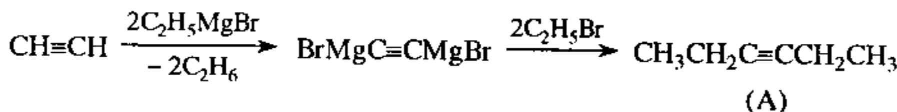
3.31. Cho (2*R*, 3*S*)-2-brom-3-đơterobutan tương tác với natri etylat trong ancol etylic sẽ nhận được 3 anken, trong đó hai hợp chất có chứa đơtero.

Hãy viết công thức cấu trúc các anken đó và cho biết danh pháp cấu hình *Z-E* hoặc *R-S*.

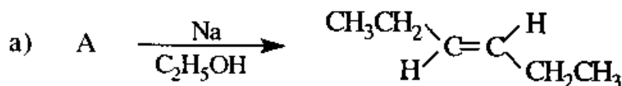
II. HƯỚNG DẪN GIẢI



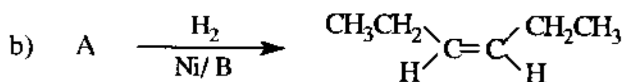
3.1. $CH{\equiv}CH \xrightarrow{HBr} CH_2{=}CHBr \xrightarrow{H_2/Pt} CH_3CH_2Br \xrightarrow[ete]{Mg} CH_3CH_2MgBr$



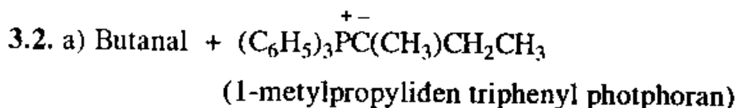
$CH{\equiv}CH \xrightarrow[-\,2C_2H_6]{2C_2H_5MgBr} BrMgC{\equiv}CMgBr \xrightarrow{2C_2H_5Br} CH_3CH_2C{\equiv}CCH_2CH_3$ (A)



a) A $\xrightarrow[C_2H_5OH]{Na}$ $CH_3CH_2(H)C{=}C(H)CH_2CH_3$ (trans)

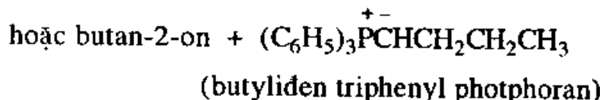


b) A $\xrightarrow[Ni/B]{H_2}$ $CH_3CH_2(H)C{=}C(CH_2CH_3)H$ (cis)



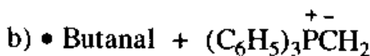
3.2. a) Butanal + $(C_6H_5)_3\overset{+}{P}\overset{-}{C}(CH_3)CH_2CH_3$

(1-metylpropyliđen triphenyl photphoran)

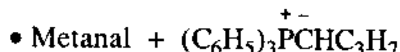


hoặc butan-2-on + $(C_6H_5)_3\overset{+}{P}\overset{-}{C}HCH_2CH_2CH_3$

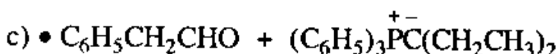
(butyliđen triphenyl photphoran)



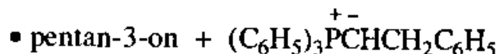
b) • Butanal + $(C_6H_5)_3\overset{+}{P}\overset{-}{C}H_2$



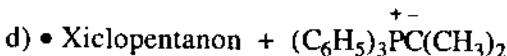
• Metanal + $(C_6H_5)_3\overset{+}{P}\overset{-}{C}HC_3H_7$



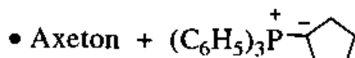
c) • $C_6H_5CH_2CHO$ + $(C_6H_5)_3\overset{+}{P}\overset{-}{C}(CH_2CH_3)_2$



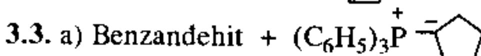
• pentan-3-on + $(C_6H_5)_3\overset{+}{P}\overset{-}{C}HCH_2C_6H_5$



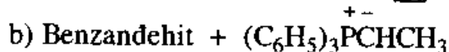
d) • Xiclopentanon + $(C_6H_5)_3\overset{+}{P}\overset{-}{C}(CH_3)_2$



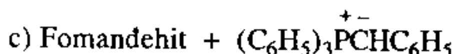
• Axeton + $(C_6H_5)_3\overset{+}{P}$–(xiclopentyliđen)$^{-}$



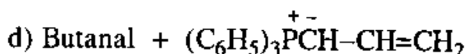
3.3. a) Benzanđehit + $(C_6H_5)_3\overset{+}{P}$–(xiclopentyliđen)$^{-}$



b) Benzanđehit + $(C_6H_5)_3\overset{+}{P}\overset{-}{C}HCH_3$



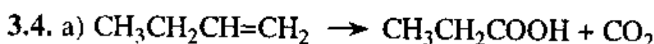
c) Fomanđehit + $(C_6H_5)_3\overset{+}{P}\overset{-}{C}HC_6H_5$



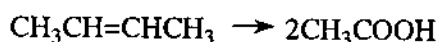
d) Butanal + $(C_6H_5)_3\overset{+}{P}\overset{-}{C}H{-}CH{=}CH_2$



e) Metylxiclohexylxeton + $(C_6H_5)_3\overset{+}{P}\overset{-}{C}H_2$



3.4. a) $CH_3CH_2CH{=}CH_2 \rightarrow CH_3CH_2COOH + CO_2$



$CH_3CH{=}CHCH_3 \rightarrow 2CH_3COOH$

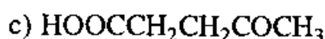
cis hoặc *trans*



$(CH_3)_2C{=}CH_2 \rightarrow (CH_3)_2CO + CO_2$



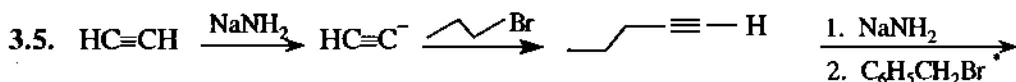
b) $HOOC{-}CH_2CH_2{-}COOH$

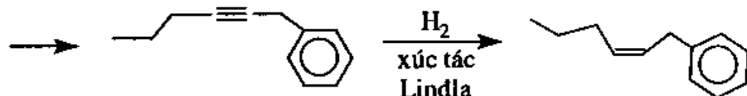


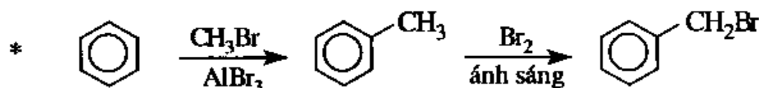
c) $HOOCCH_2CH_2COCH_3$

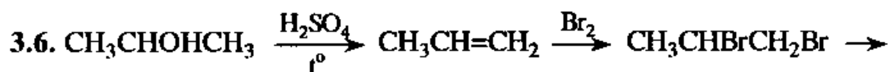


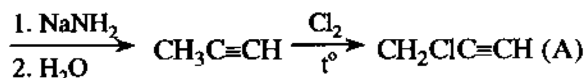
d) $CH_3COCH_2CH_2COCH_3$

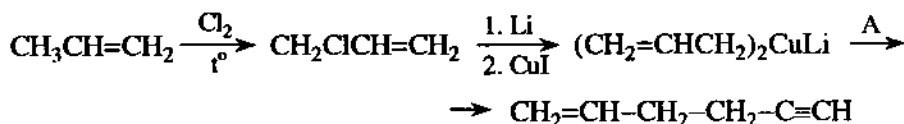


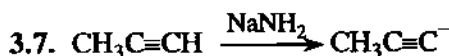


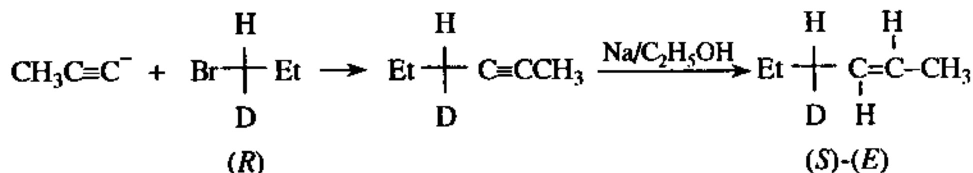




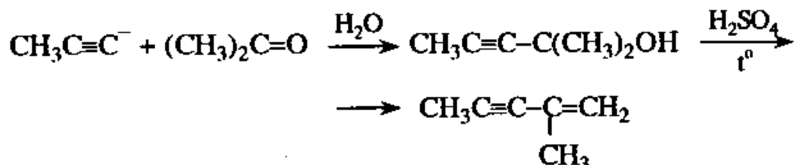






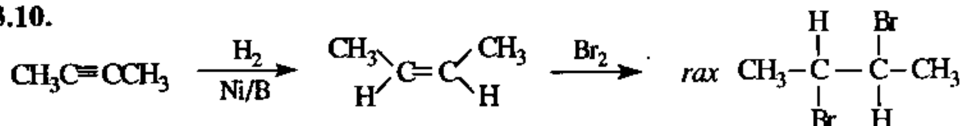


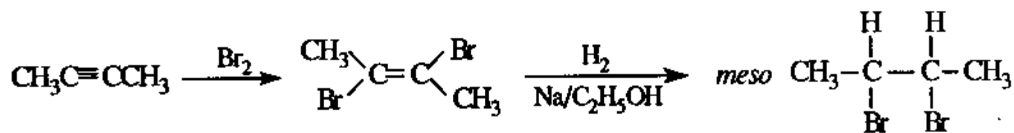
3.8. Không thể ankyl hoá trực tiếp $CH_3C{\equiv}C^-$ bằng $CH_2{=}C(Br){-}CH_3$ cho nên phải đi bằng con đường gián tiếp như sau:



3.9. Dựa vào kết quả phân tích nguyên tố, A và B có công thức C_6H_{12}. Đó có thể là đồng phân *cis*- và *trans*- của hex-2-en hoặc hex-3-en. Vì ozon hoá cho sản phẩm giống nhau nên đó là đồng phân của hex-3-en. Hợp chất A là đồng phân *cis* vì có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn và nhiệt độ sôi cao hơn.

3.10.





Như vậy: đồng phân *cis* + cộng *cis* → *meso*

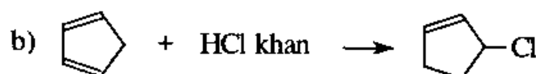
đồng phân *cis* + cộng *trans* → *rax*

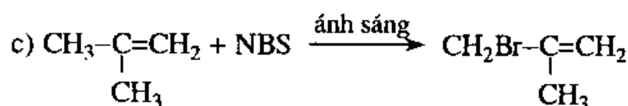
đồng phân *trans* + cộng *cis* → *rax*

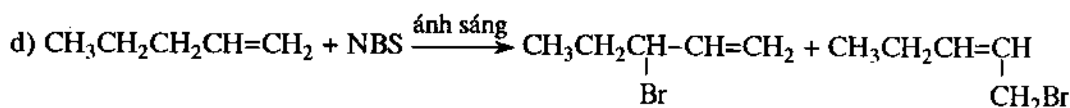
đồng phân *trans* + cộng *trans* → *meso*.

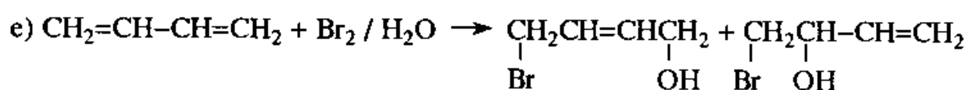
3.11.

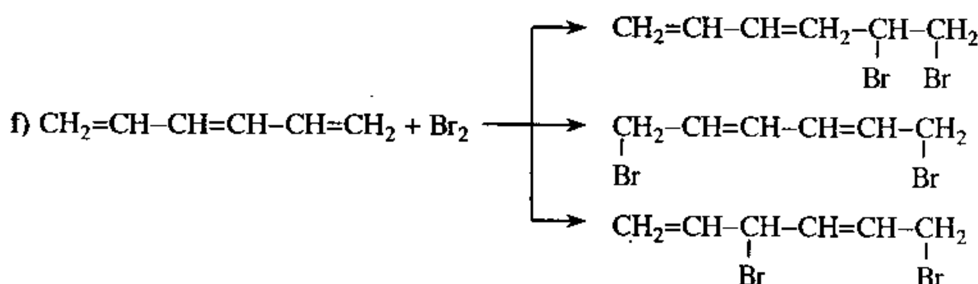


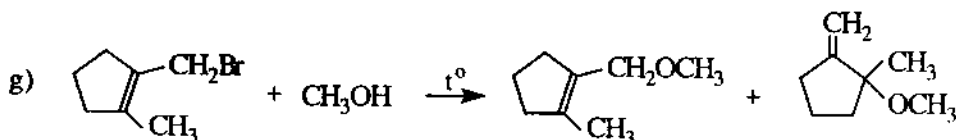


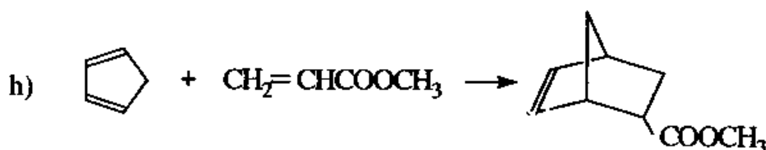


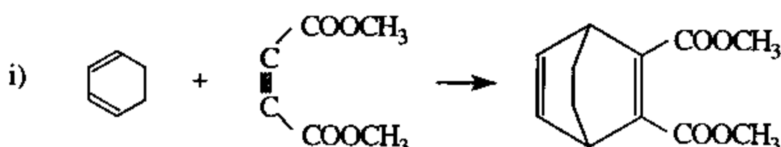






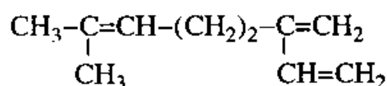


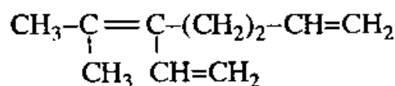


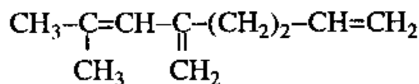


3.12. Chất X ($C_{10}H_{16}$) cộng $3H_2$, sản phẩm phải có công thức $C_{10}H_{22}$. Theo các sản phẩm ozon phân suy ra X có mạch hở, có 3 liên kết đôi và tạo ra 2 mol CH_2O nên có 2 nhóm CH_2=C.

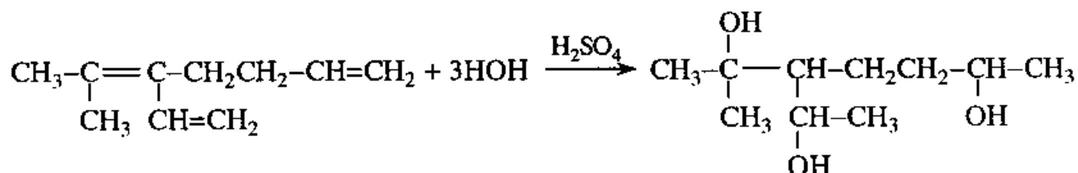
a) Các chất X thoả mãn:

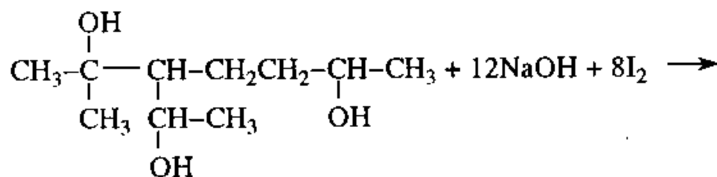


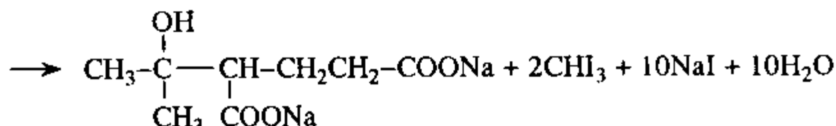




b) Hiđrat hoá X tạo ra ancol có phản ứng iodofom, $M_X = 272$ nên số mol X là 0,01 mol. Số mol $CHI_3 = 15,76 : 394 = 0,04$. Vậy sản phẩm hiđrat hoá X phải có 2 nhóm $CH_3-CHOH-$. Suy ra chỉ có chất X_2 ở trên thoả mãn. Các phương trình phản ứng:





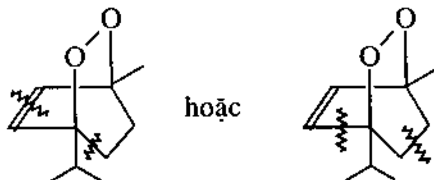


3.13.

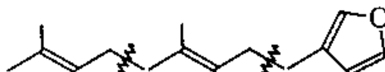


3.14.

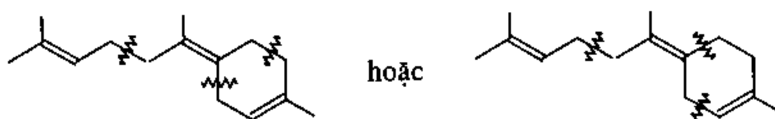
a) Ascariđol:



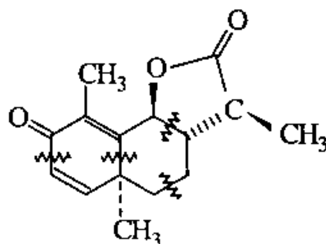
b) Đendrolasin:



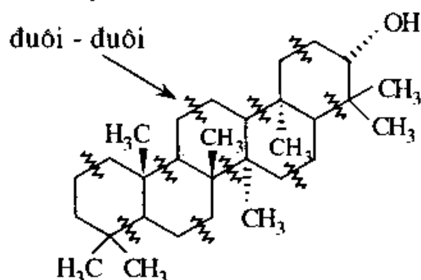
c) γ-Bisabolen:



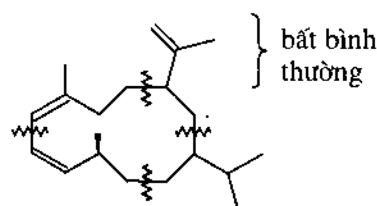
d) α-Santonin:



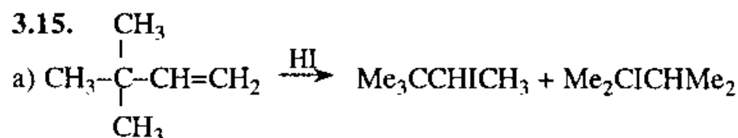
e) Tetrahymanol:



f) Cubiten:



3.15.



a) $CH_3-C(CH_3)_2-CH=CH_2 \xrightarrow{HI} Me_3CCHICH_3 + Me_2CICHMe_2$



b) $PhCH=CH_2 \xrightarrow{HCl} PhCHClCH_3$

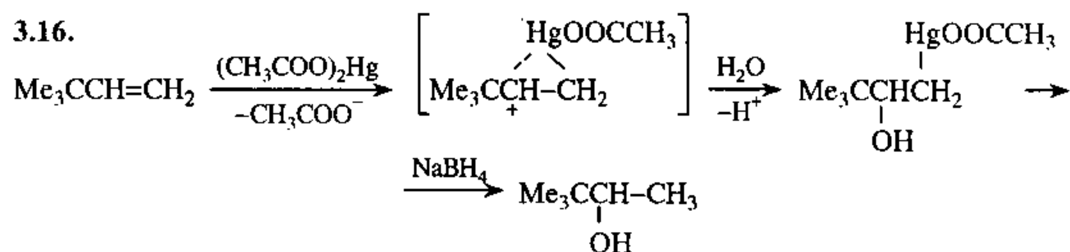


c) $Me_2CH-CH=CH_2 \xrightarrow{HCl} Me_2CHCHClCH_3 + Me_2CClCH_2CH_3$



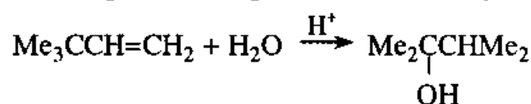
d) $Me_3CCH=CHCH_3 \xrightarrow{HCl} Me_3CCH_2CHClCH_3 + Me_3CCHClC_2H_5 + Me_2CClCH(CH_3)C_2H_5$

3.16.



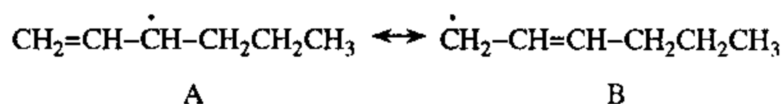
$$Me_3CCH=CH_2 \xrightarrow[-CH_3COO^-]{(CH_3COO)_2Hg} \left[Me_3C\overset{+}{C}H-CH_2 \; (HgOOCCH_3) \right] \xrightarrow[-H^+]{H_2O} Me_3CCH(OH)CH_2HgOOCCH_3 \xrightarrow{NaBH_4} Me_3CCH(OH)-CH_3$$

Nếu hiđrat hoá trong môi trường HCl thì sẽ có chuyển vị:



$$Me_3CCH=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} Me_2C(OH)CHMe_2$$

3.17. Hex-1-en tồn tại hai gốc sau:



$$CH_2=CH-\dot{C}H-CH_2CH_2CH_3 \longleftrightarrow \dot{C}H_2-CH=CH-CH_2CH_2CH_3$$

A B

Hai sản phẩm brom hoá sẽ là:

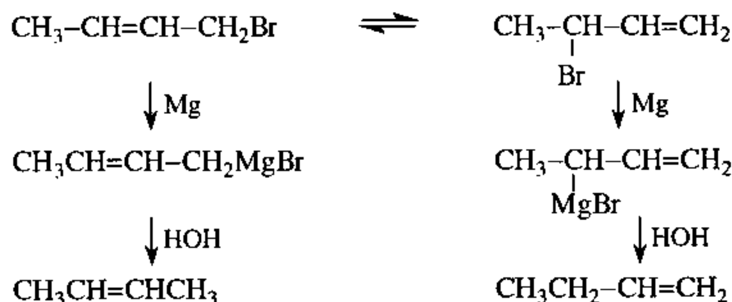


$CH_2{=}CHCHBrCH_2CH_2CH_3$ *raxemic*

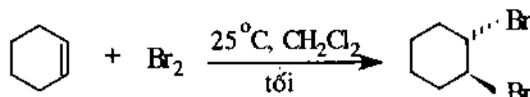


và $CH_2BrCH{=}CHCH_2CH_2CH_3$ *cis, trans*

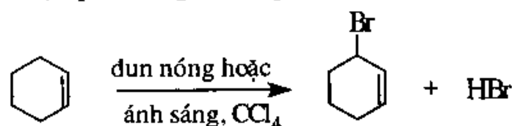
3.18. But-2-enyl bromua có thể tồn tại ở dạng 3-brom but-1-en. Từ đó, bằng phản ứng với magie rồi thuỷ phân ta sẽ có được hỗn hợp but-1-en và but-2-en:



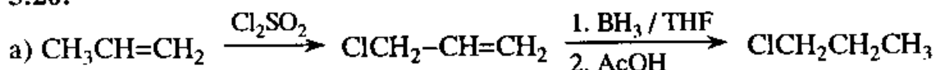
3.19. Điều kiện để thực hiện phản ứng cộng là thực hiện trong bóng tối và ở gần nhiệt độ thường:



Điều kiện để thực hiện phản ứng thế là phải đun nóng hoặc chiếu sáng:



3.20.

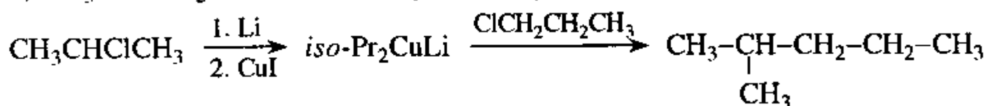


a) $CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{Cl_2SO_2} ClCH_2{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow[2.\ AcOH]{1.\ BH_3/THF} ClCH_2CH_2CH_3$

Nếu dùng hiđro hoá xúc tác alyl clorua sẽ xảy ra sự phân huỷ liên kết C–Cl và sẽ nhận được propan.

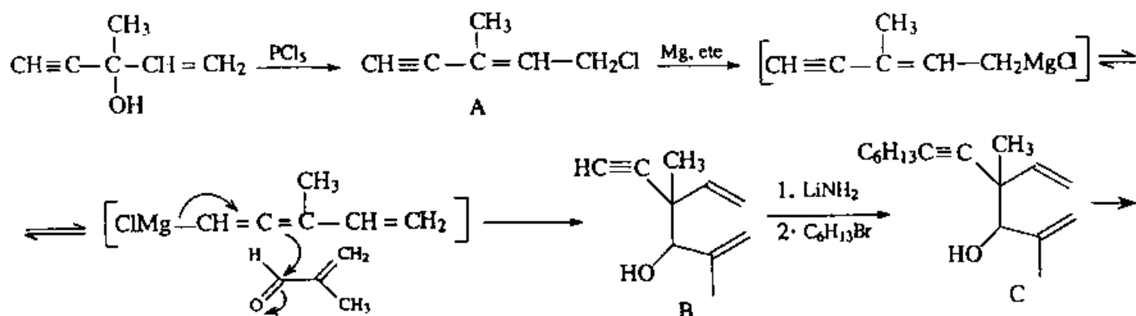


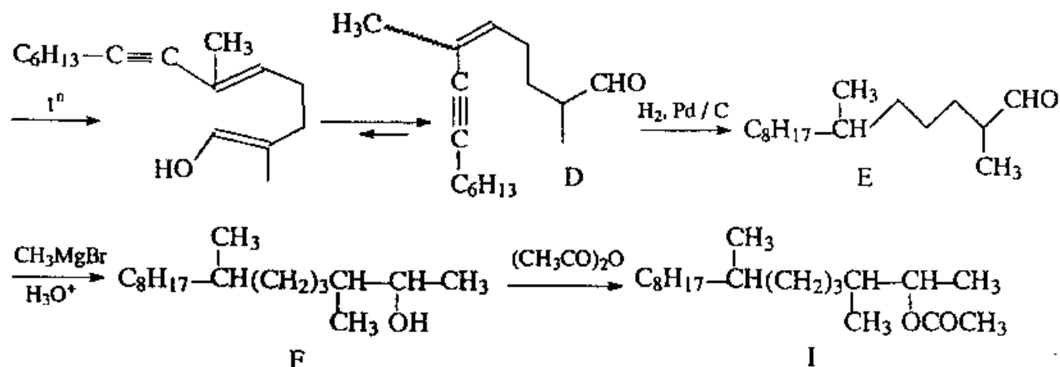
b) $CH_3CH{=}CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3CHClCH_3$

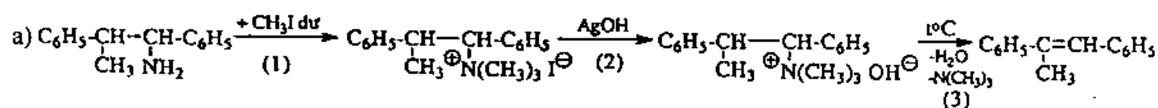


$CH_3CHClCH_3 \xrightarrow[2.\ CuI]{1.\ Li} iso\text{-}Pr_2CuLi \xrightarrow{ClCH_2CH_2CH_3} CH_3{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$

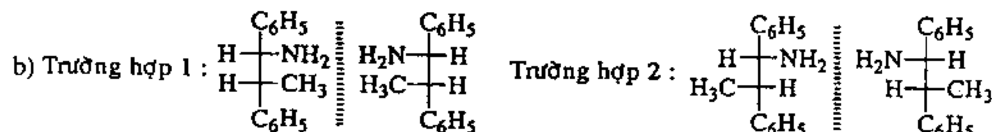
3.21.

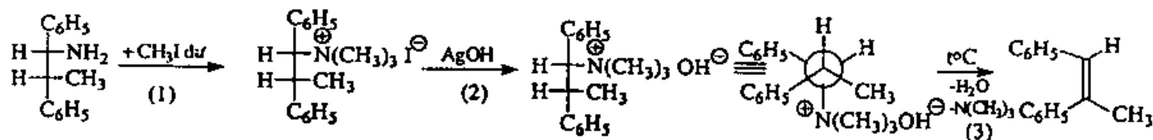


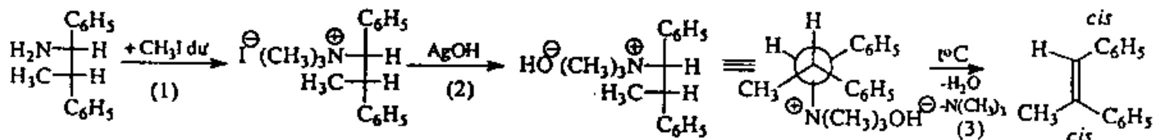


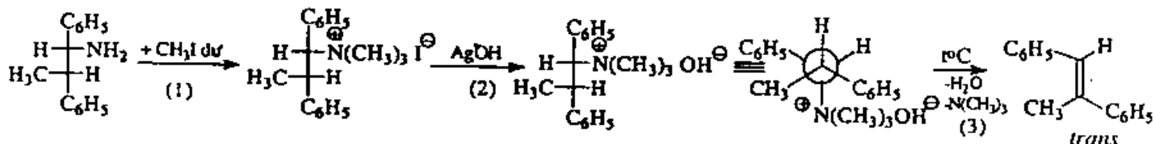


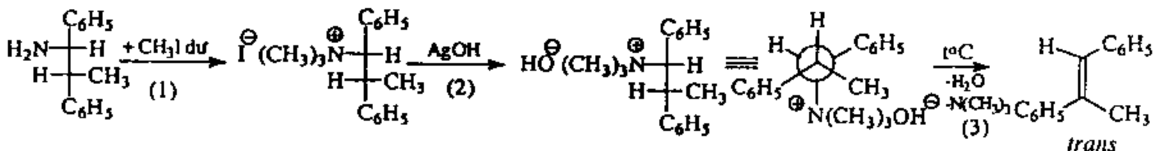
3.22.



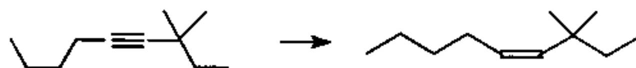




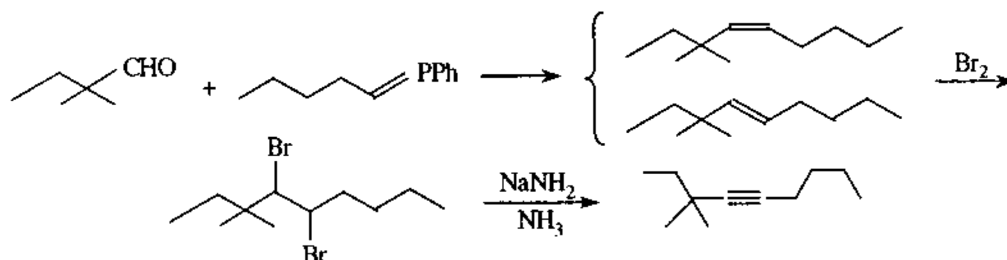




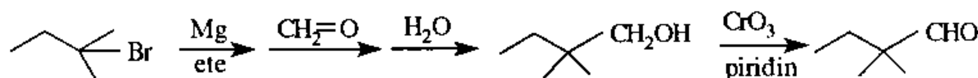
3.23. Vì cần đi đến một cấu trúc lập thể *cis* đặc thù, nên ta có thể nghĩ đến con đường hiđro hoá ankin:



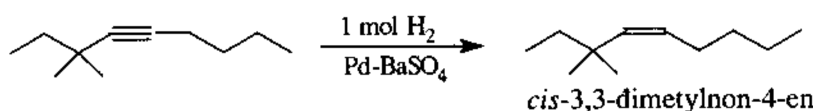
Cách tổng hợp có thể như sau:



Để có thể hoàn thành sự tổng hợp ta còn cần điều chế 2,2-dimetylbutanal có 6 nguyên tử C.

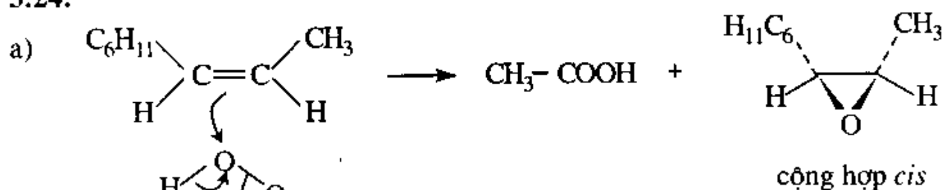


Bước cuối cùng là hiđro hoá ankin nhận được:



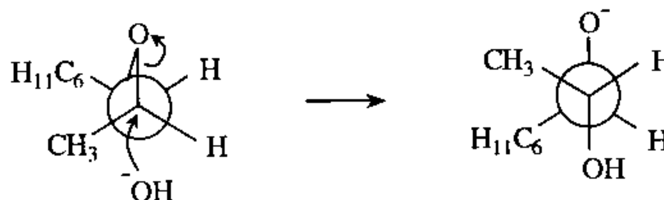
3.24.

a)



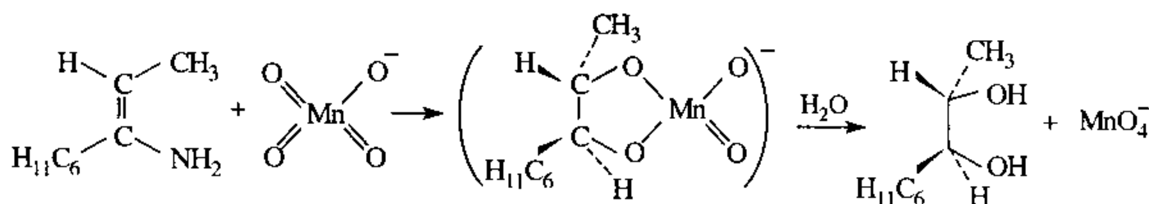


hoặc

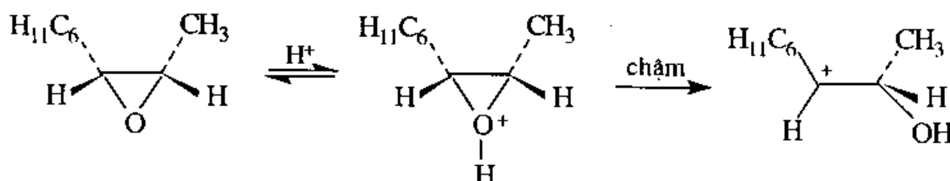


Sự tấn công của OH^- xảy ra ở phía ít bị án ngữ không gian theo phản ứng S_N2 và nhận được đồng phân *threo*.

b) Để nhận được đồng phân B từ *trans*-anken cần phải thực hiện cộng hợp *cis* bằng tác dụng của $KMnO_4$ hoặc OsO_4:

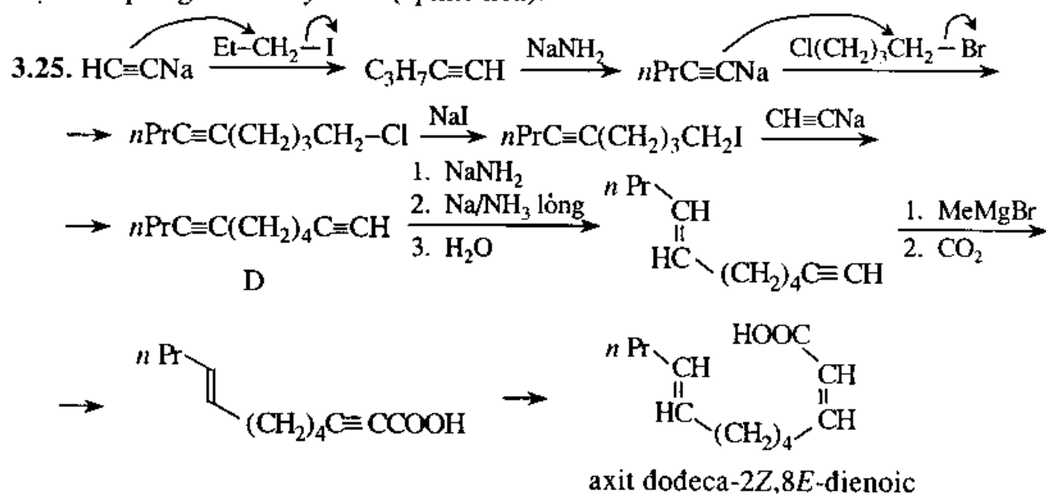


c) Cơ chế S_N1 có xác suất lớn nhất:



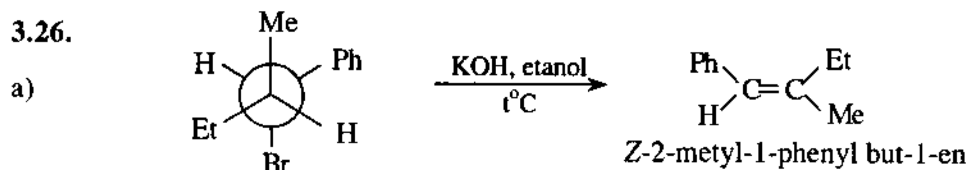
Ion cacboni sinh ra bền hơn. Nó nhanh chóng bị ion Cl^- tấn công. Sự tấn công xảy ra từ phía trên cũng như từ phía dưới của mặt phẳng ion cacboni, kết quả tạo thành *raxemic* ở nguyên tử cacbon số 1. Nguyên tử cacbon số 2 vẫn bảo toàn tính quang hoạt. Như vậy sẽ nhận được đối quang *threo-erythreo* (epime hoá).

3.25.

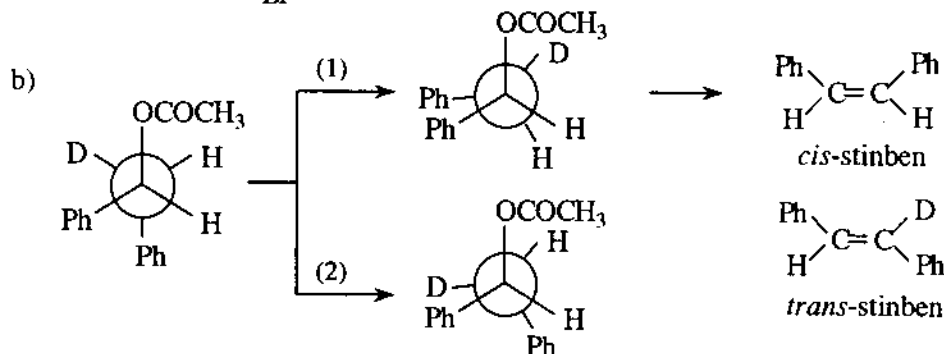


3.26.

a)

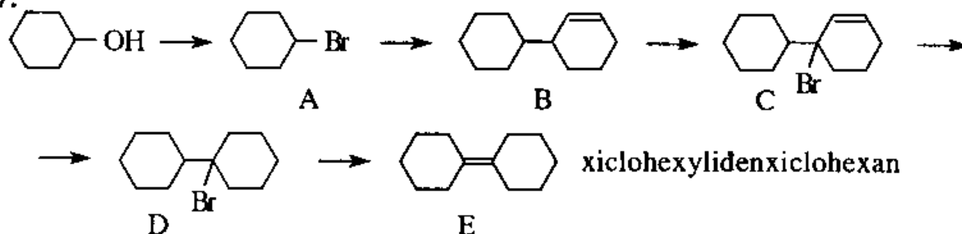


b)

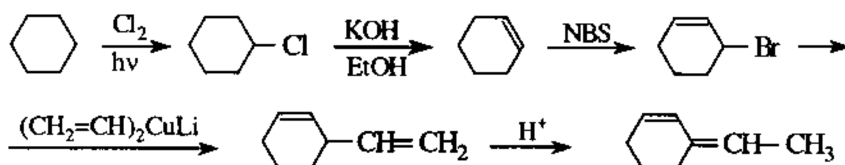


Rõ ràng sự tách theo (2) là ưu việt hơn (95%) bởi vì trạng thái chuyển tiếp ít bị án ngữ không gian (không có sự tương tác giữa 2 nhóm phenyl).

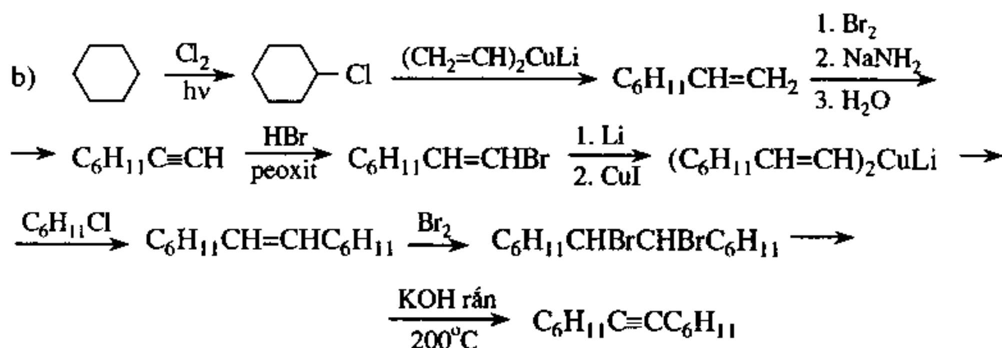
3.27.



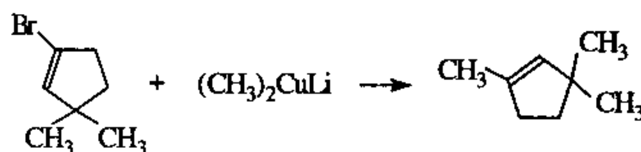
3.28. a)



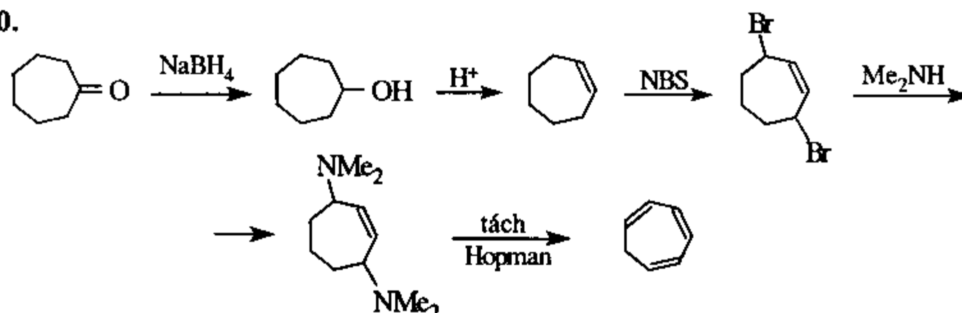
b)



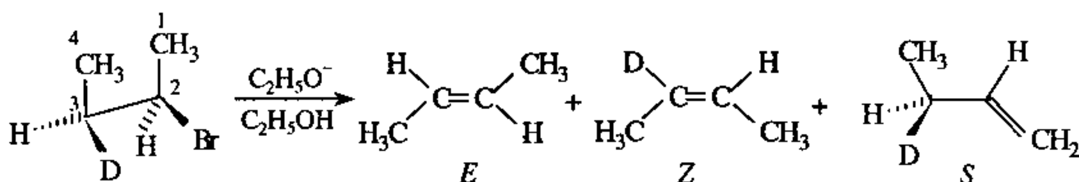
3.29.

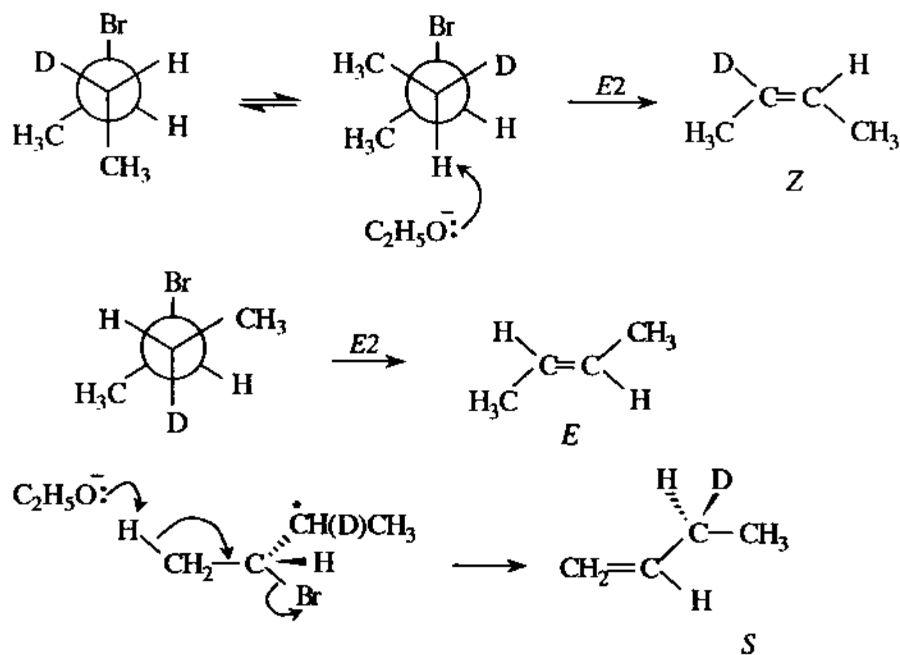


3.30.



3.31.

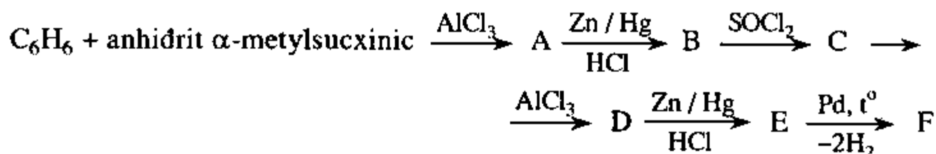



Br
D
H
H
H3C
CH3
Br
H3C
D
H3C
H
H
C2H5O:
E2
D
H
C=C
H3C
CH3
Z
Br
H
CH3
H3C
H
D
E2
H
CH3
C=C
H3C
H
E
C2H5O:
H
CH2
C
CH(D)CH3
H
Br
H D
C—CH3
CH2=C
H
S

Chương 4. HIĐROCACBON THƠM

I. BÀI TẬP

4.1. Viết công thức cấu trúc của các hợp chất từ A đến F và gọi tên F trong dãy phản ứng sau:

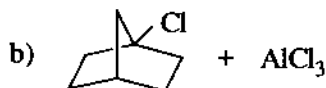


$$C_6H_6 + \text{anhiđrit } \alpha\text{-metylsucxinic} \xrightarrow{AlCl_3} A \xrightarrow[HCl]{Zn/Hg} B \xrightarrow{SOCl_2} C \xrightarrow{AlCl_3} D \xrightarrow[HCl]{Zn/Hg} E \xrightarrow[-2H_2]{Pd,\ t^o} F$$

4.2. Hãy suy đoán cấu trúc của hợp chất A (C_9H_8) với các dữ kiện sau: A làm mất màu Br_2 trong CCl_4, cộng một đương lượng H_2 ở điều kiện êm dịu tạo thành B (C_9H_{10}). Ở nhiệt độ cao và có áp suất, A cộng 4 đương lượng H_2. Oxi hoá mạnh A tạo thành axit *o*-phtalic.

4.3. Các tác nhân khi có mặt xúc tác được dẫn ra dưới đây có thể ankyl hoá benzen hay không? Các sản phẩm thế một lần chủ yếu là gì?

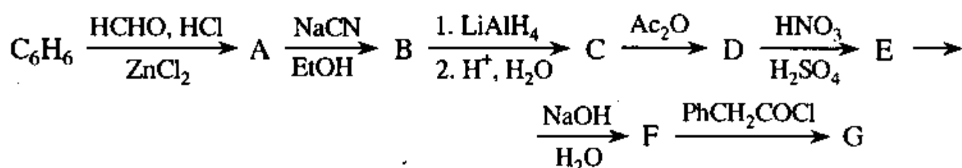
a) Ancol neopentylic + H_2SO_4.

b) 

c) 3-metylbutan-2-ol + HF.

d) 2-metylbut-2-en + H_3PO_4.

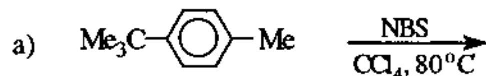
4.4. Hoàn thiện dãy sơ đồ phản ứng sau:

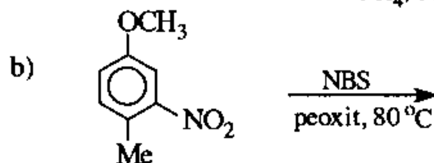


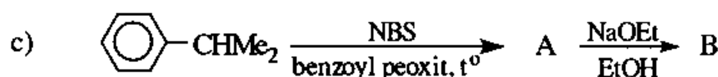
$$C_6H_6 \xrightarrow[ZnCl_2]{HCHO,\ HCl} A \xrightarrow[EtOH]{NaCN} B \xrightarrow[2.\ H^+,\ H_2O]{1.\ LiAlH_4} C \xrightarrow{Ac_2O} D \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} E \xrightarrow[H_2O]{NaOH} F \xrightarrow{PhCH_2COCl} G$$

4.5. Viết cơ chế phản ứng tạo thành benzyl clorua từ benzen, fomanđehit và HCl.

4.6. Hãy cho biết sản phẩm của các phản ứng sau:

a) 

b) 

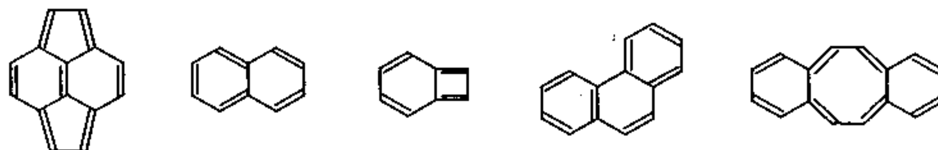
c) 

4.7. Hãy cho biết sản phẩm phản ứng khi cho cumen tác dụng với:

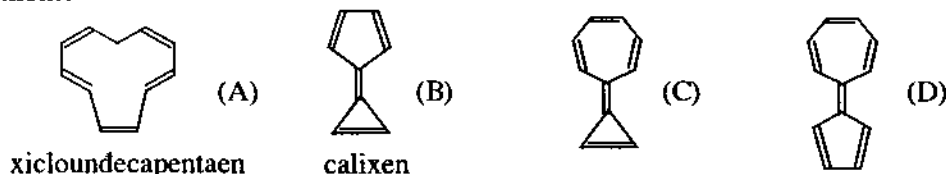
a) 3 mol H_2, xúc tác Pt.

b) Na, C_2H_5OH và NH_3.

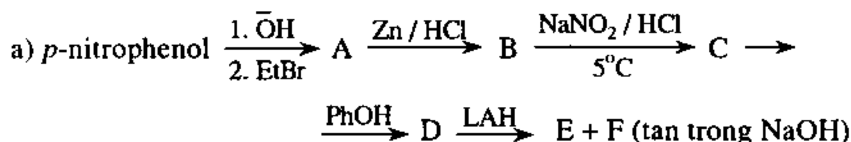
4.8. Viết công thức các hợp chất chứa vòng benzen theo Kekule:

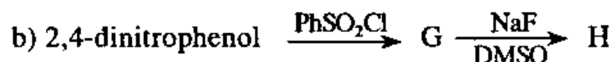


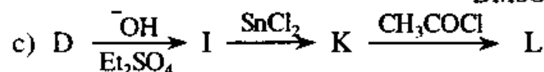
4.9. Các hợp chất dưới đây có tính thơm hay không, làm thế nào để chuyển thành hợp chất thơm?

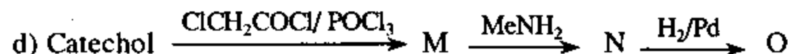


4.10. Hoàn thành dãy chuyển hoá sau:







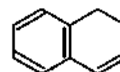


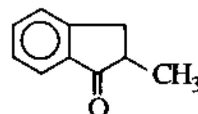
4.11. Từ toluen, viết sơ đồ phản ứng điều chế:

a) 1,3,5-trihiđroxibenzen.

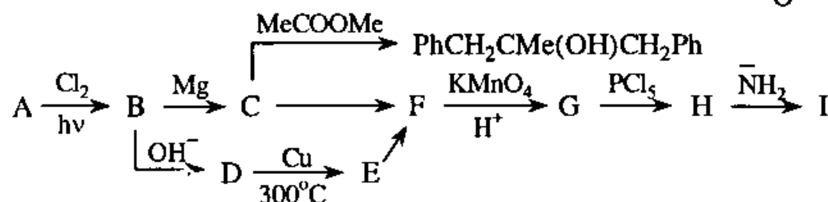
b) 3-brom-4-metylphenol.

c) 2-brom-4-metylphenol.

4.12. Từ stiren và các hợp chất có hai cacbon, viết sơ đồ điều chế  (1,2-đihiđronaphtalen).

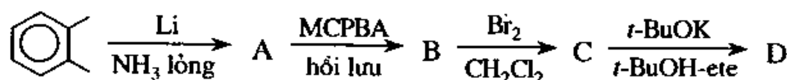
4.13. Từ benzen và hợp chất có 4C, viết sơ đồ điều chế 

4.14. Cho sơ đồ phản ứng sau:



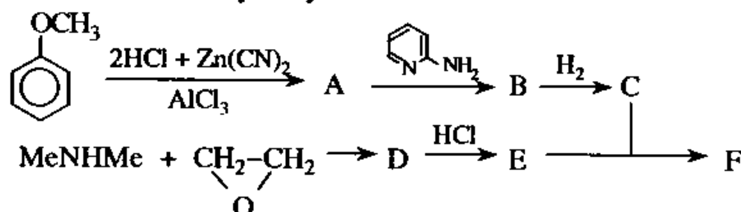
Hãy xác định công thức cấu tạo của các chất từ A đến I.

4.15. Hãy xác định công thức cấu tạo của các hợp chất từ A đến D trong dãy phản ứng sau:

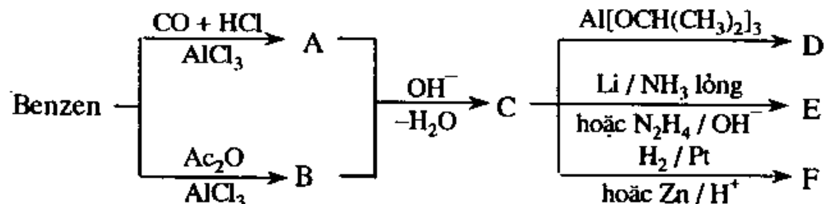


D là hợp chất dị vòng chứa oxi có 4H etilenic trong phổ cộng hưởng từ proton.

4.16. Hoàn thành dãy chuyển hoá sau:



4.17. Viết công thức các chất từ A đến F trong dãy phản ứng sau:



4.18. * Viết công thức cấu trúc của tất cả các hợp chất không trùng vật ảnh của:

a) $C_{10}H_{14}$ mà khi oxi hoá với $KMnO_4$ trong môi trường kiềm cho axit benzoic.

b) $C_{10}H_{12}$ không làm mất màu nước brom, bị oxi hoá đến axit phtalic.

c) $C_{10}H_{12}$ bị oxi hoá cho axit benzoic.

* Viết công thức trùng vật ảnh của $C_{10}H_{14}$ không bị oxi hoá bằng $KMnO_4$ trong môi trường kiềm.

4.19. Từ naphtalen, viết sơ đồ điều chế 1,3-đibromnaphtalen.

4.20. Từ benzen, viết sơ đồ phản ứng điều chế:

a) *p*-floanilin.

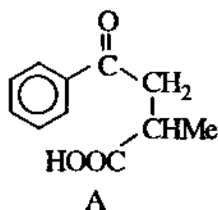
b) *p*-iotclobenzen.

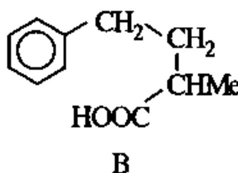
c) 2,4-đibromnitrobenzen.

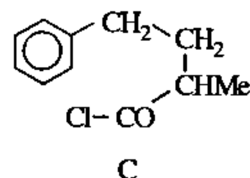
d) 2-flo-4-*t*-butylbrombenzen.

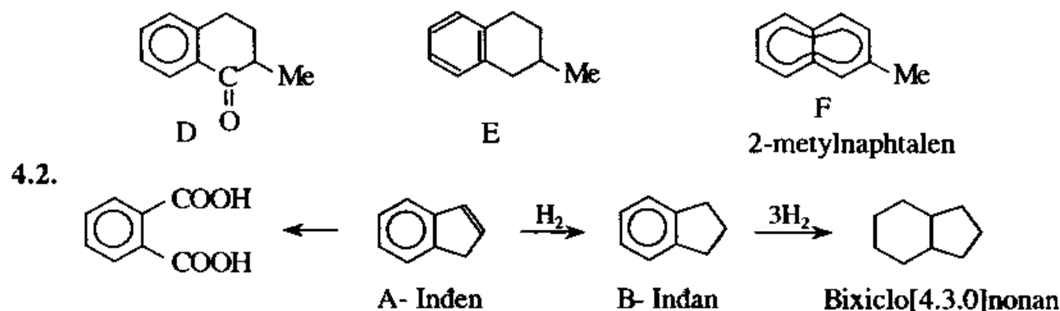
II. HƯỚNG DẪN GIẢI

4.1.



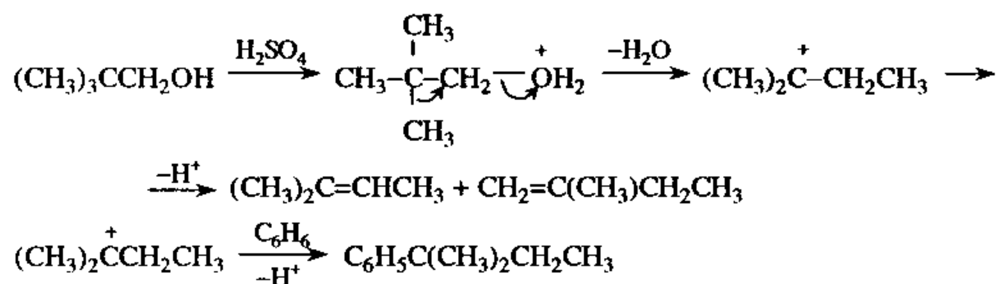






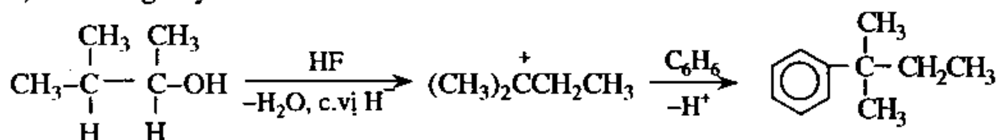
4.3.

a) Không thật hiệu quả lắm vì ancol neopentylic rất bền với axit sunfuric, phản ứng xảy ra theo hướng sau:

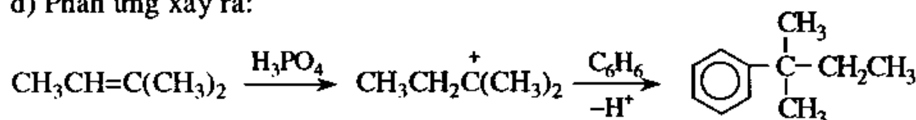


b) Phản ứng không xảy ra: việc tạo thành cacbocation ở nguyên tử cacbon đầu cầu cực kỳ khó.

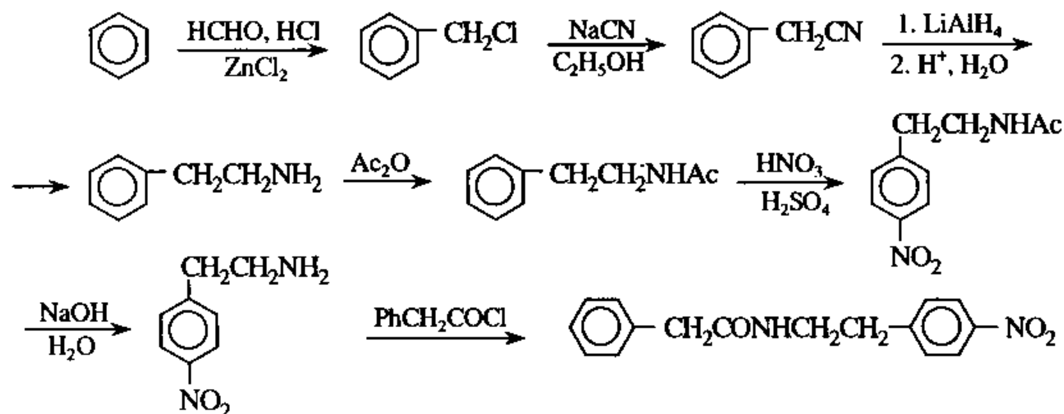
c) Phản ứng xảy ra:



d) Phản ứng xảy ra:



4.4.



4.5.

$$H-CHO + HCl \rightleftharpoons H-CH(OH)-Cl \underset{}{\overset{ZnCl_2}{\rightleftharpoons}} H-\overset{+}{C}H-Cl \cdots H\bar{O}ZnCl_2$$

$$C_6H_6 + \overset{+}{C}H_2Cl \cdots H\bar{O}ZnCl_2 \longrightarrow [C_6H_6(H)(CH_2Cl)]^+ + H\bar{O}ZnCl_2 \longrightarrow C_6H_5CH_2Cl + ZnCl_2 + H_2O$$

4.6.

a) $Me_3C-C_6H_4-CH_2Br$ *p-t*-butylbenzylbromua

b) OCH_3, NO_2, CH_2Br (vòng benzen)

c) $C_6H_5-CBrMe_2 \longrightarrow C_6H_5-C(=CH_2)CH_3$

A B

4.7. a) $C_6H_5-CH(CH_3)_2 \xrightarrow[Pt]{H_2\ (3\ mol)}$ (xiclohexan)$-CHMe_2$

b) $\xrightarrow[NH_3]{Na,\ C_2H_5OH}$ (xiclohexa-1,4-đien)$-CHMe_2$ 1-isopropylxiclohexa-1,4-đien

4.8.

4.9.

xicloundecapentaen không thơm
gốc: không thơm
anion xicloundecapentaenua, không thơm
cation xicloundecapentaenyl, thơm.

Các hợp chất còn lại B, C, D đều không thơm. Riêng B và D có thể chuyển thành thơm:

⊖ 6 electron π thơm
⊕ 2 electron π thơm

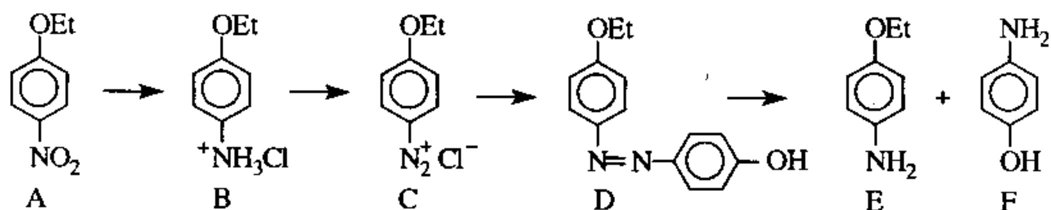
⊕ 6 electron π thơm
⊖ 6 electron π thơm

⊕ 4 electron π không thơm
⊖ 4 electron π không thơm

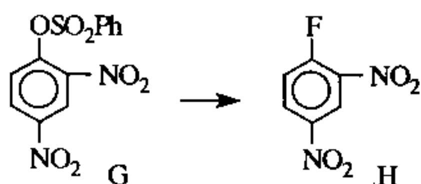
⊖
⊕ 2 electron π thơm

⊕ 6 electron π thơm
⊖

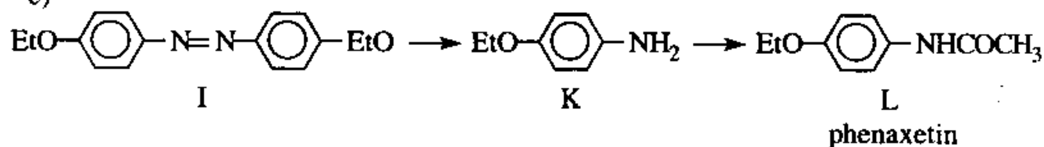
4.10. a)



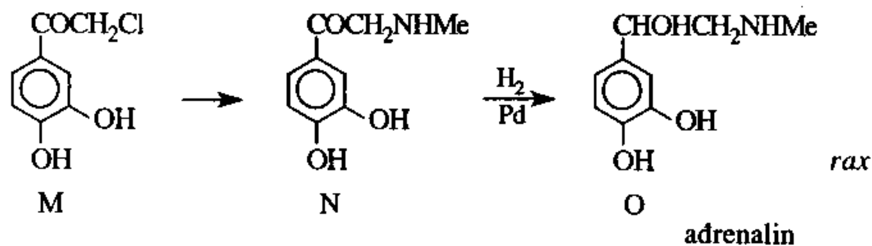
b)



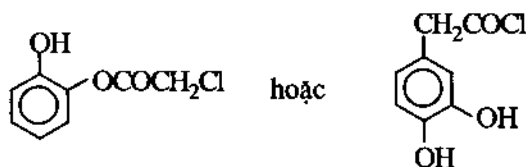
c)



d)

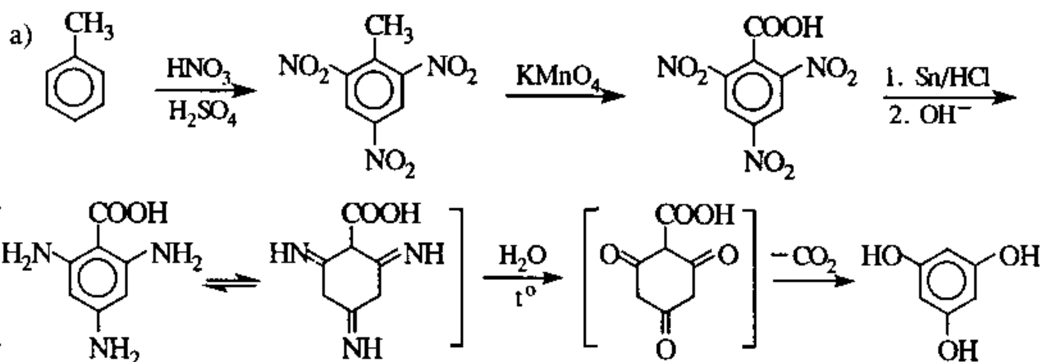


Cũng có thể có:

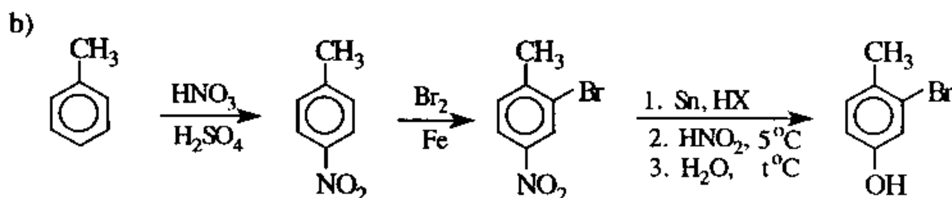


4.11.

a)

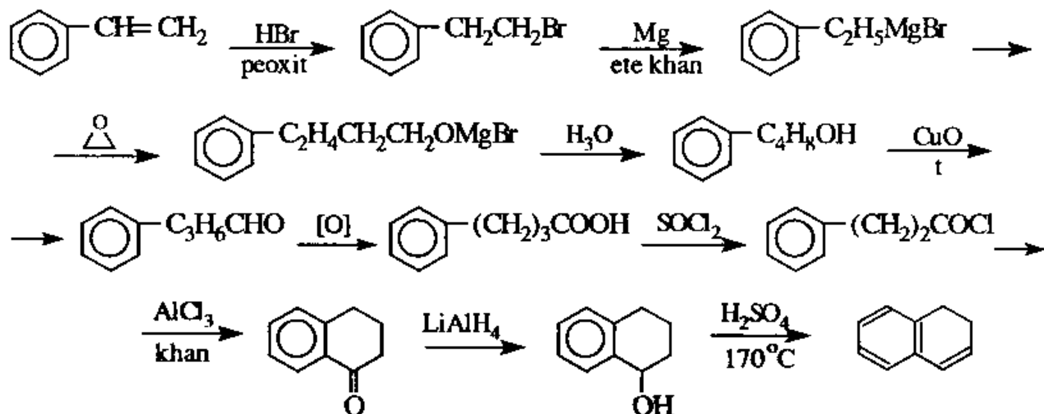


b)

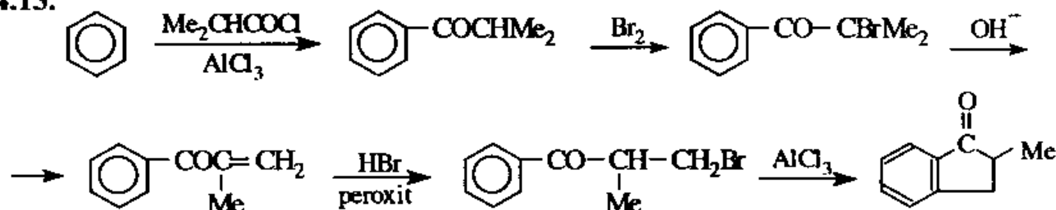


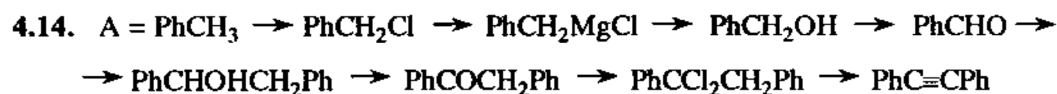
c) Xem bài giải 9.20.

4.12.



4.13.

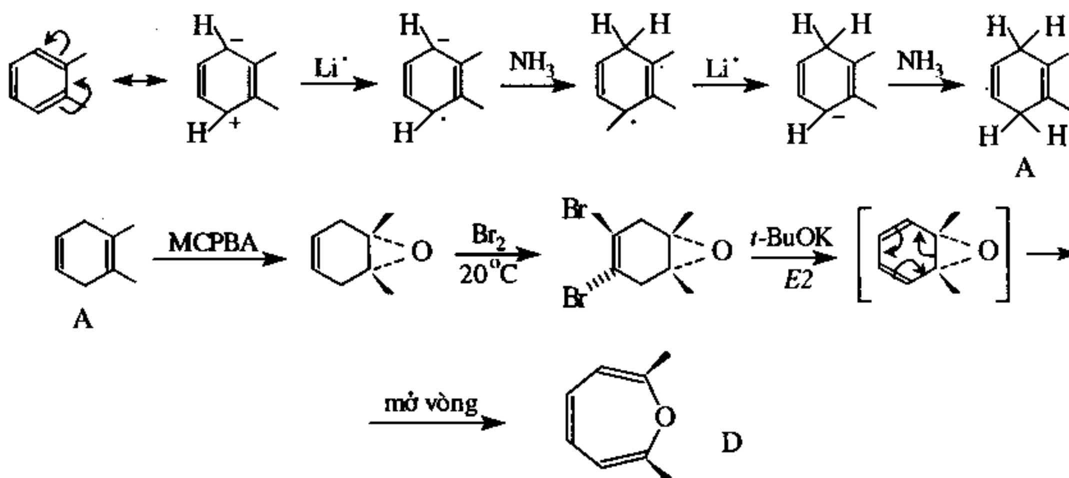


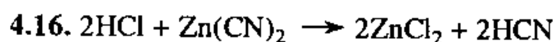


4.14. A = $PhCH_3 \rightarrow PhCH_2Cl \rightarrow PhCH_2MgCl \rightarrow PhCH_2OH \rightarrow PhCHO \rightarrow$

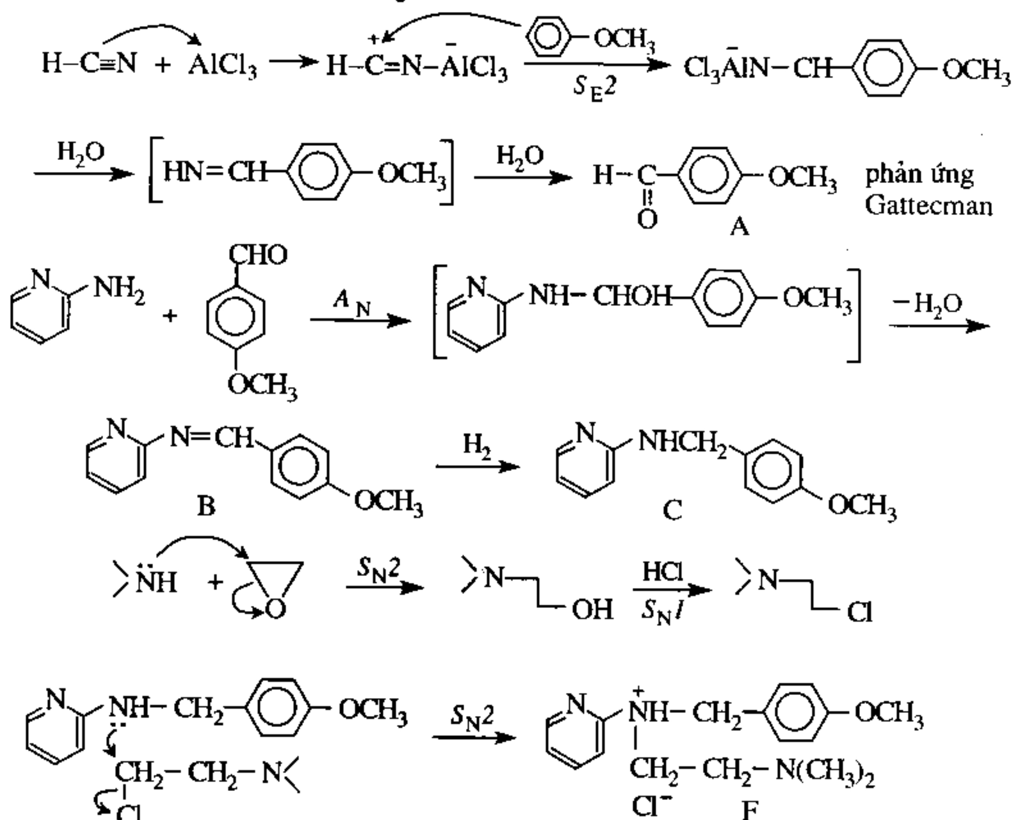
$\rightarrow PhCHOHCH_2Ph \rightarrow PhCOCH_2Ph \rightarrow PhCCl_2CH_2Ph \rightarrow PhC{\equiv}CPh$

4.15. Cơ chế phản ứng khử Birch:



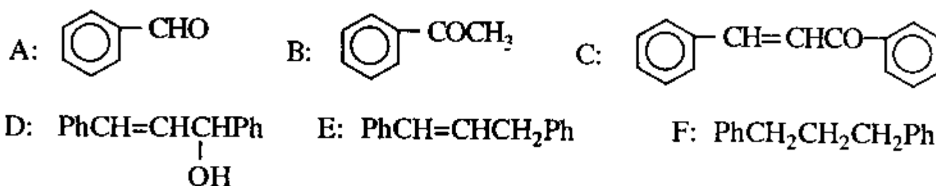
4.16. 

$2HCl + Zn(CN)_2 \rightarrow 2ZnCl_2 + 2HCN$

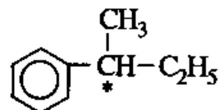


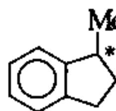
Piramin F là clohiđrat của NN-đimetyl N'-(*para*-metoxibenzyl)-N'-(α-piriđyl)etylen-điamin.

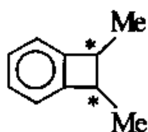
4.17.

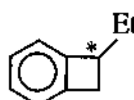


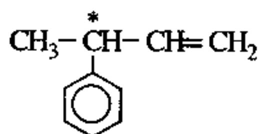
4.18. *

a) Đó là *sec*-butylbenzen 

b) 

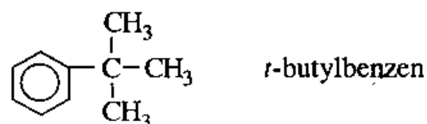




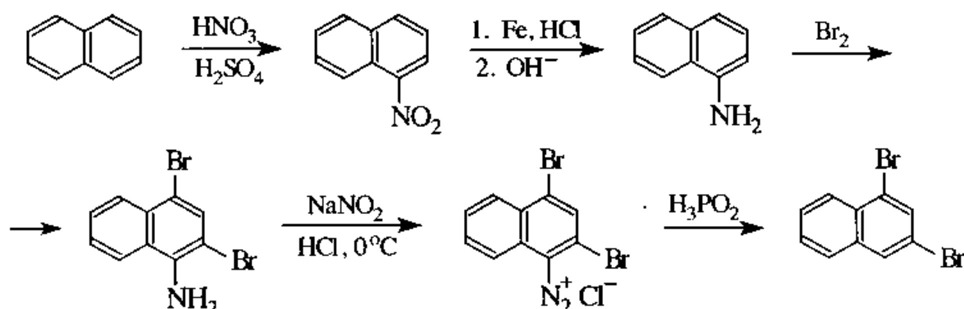
c) 

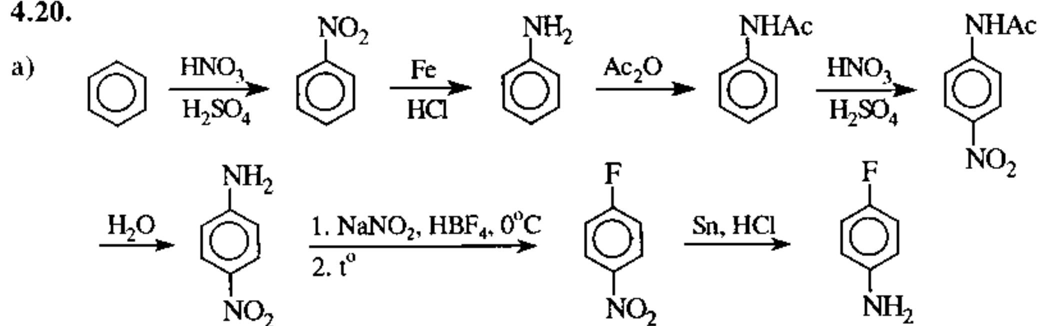
3-phenylbut-1-en

* Hợp chất trùng vật ảnh mà không bị oxi hoá là:



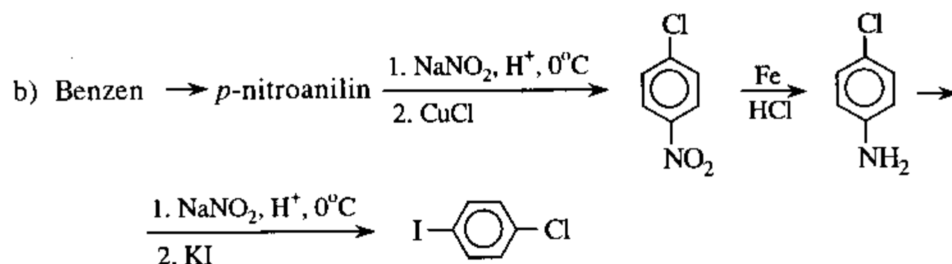
4.19.





4.20.

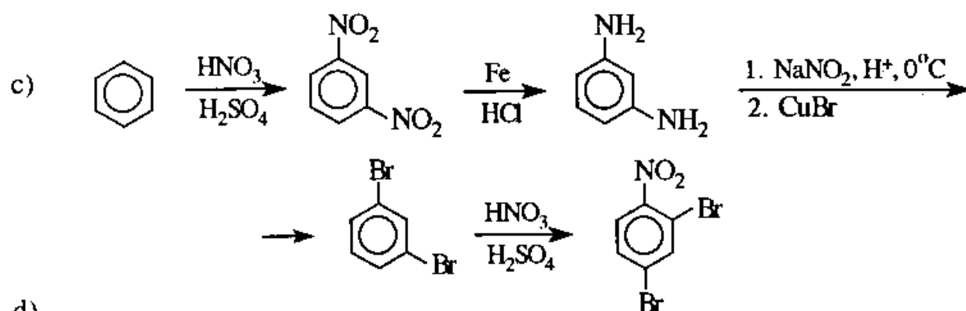
a)



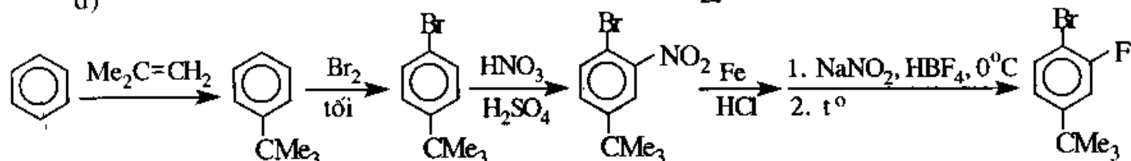
b) Benzen → *p*-nitroanilin $\xrightarrow[\text{2. CuCl}]{\text{1. NaNO}_2\text{, H}^+\text{, 0}^\circ\text{C}}$ (*p*-clonitrobenzen) $\xrightarrow[\text{HCl}]{\text{Fe}}$ (*p*-cloanilin) →

$\xrightarrow[\text{2. KI}]{\text{1. NaNO}_2\text{, H}^+\text{, 0}^\circ\text{C}}$ I–C_6H_4–Cl

c)



d)



Chương 5. DẪN XUẤT HALOGEN, HỢP CHẤT CƠ NGUYÊN TỐ

I. BÀI TẬP

5.1. Hãy đưa thêm một nhóm CH_2 vào bromankan bằng sơ đồ tổng hợp 5 giai đoạn, trong đó giai đoạn thứ tư là giai đoạn khử theo Buvô-Blăng.

5.2. Từ propen hãy điều chế 1-clopropan.

5.3. Từ (*S*)-2-clobutan hãy điều chế (*S*)-2-brombutan.

5.4. Hãy giải thích vì sao khi cho 3-metylbutan-2-ol phản ứng với HBr thì sản phẩm chính là 2-brom-2-metylbutan.

5.5. 3-iot-2,2-đimetylbutan khi phản ứng với $AgNO_3$ trong etanol sẽ cho ba sản phẩm. Viết công thức cấu tạo ba sản phẩm ấy và hãy cho biết sản phẩm nào nhiều?

5.6. Từ propan hãy tổng hợp:

a) 2,2-đibrompropan.

b) 1,1-đibrompropan.

5.7. Gọi tên các sản phẩm của phản ứng giữa 3-metylmetylenxiclohexan với NBS.

5.8. Từ propan-1-ol hãy điều chế:

a) 1,2,3-triclopropan.

b) 1,3-đibrom-2-clopropan.

c) 1-brom-2-clo-3-iotpropan.

d) 1,1,2-tribrompropan.

e) $BrCH_2CHOHCH_2Cl$.

5.9. Cấu dạng nào của bromxiclohexan thực hiện tách HBr theo *E2* tốt nhất. Hãy cho biết sản phẩm phản ứng của *cis*- và *trans*-2-brommetylxiclohexan với CH_3ONa.

5.10. Gọi tên sản phẩm phản ứng của xiclohexen trong CCl_4 với:

a) Sunfuryl clorua (SO_2Cl_2).

b) *t*-Butylhipoclorơ (Me_3COCl).

c) N-Bromsucxinimit.

5.11. Viết sơ đồ chuyển hoá butan-1-ol thành 3-brombutan-2-ol.

5.12. Khi tương tác etilen với hiđro clorua trong etanol thì việc tạo thành đietyl ete được ưu tiên. Tuy nhiên, nếu trong phản ứng có mặt hiđro clorua thì sẽ nhận được iotetan là chủ yếu. Hãy giải thích nguyên nhân sự khác nhau của hai phản ứng ấy.

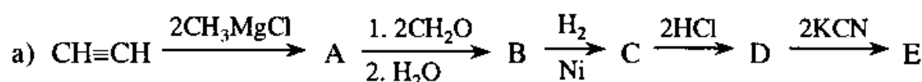
5.13. Viết cơ chế của phản ứng clo hoá xiclohexan, chỉ rõ các giai đoạn của phản ứng:

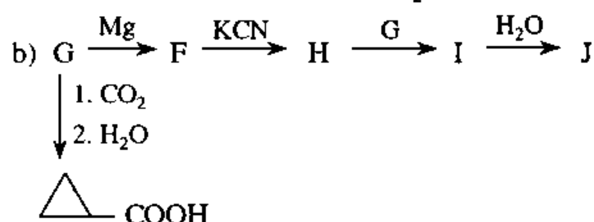


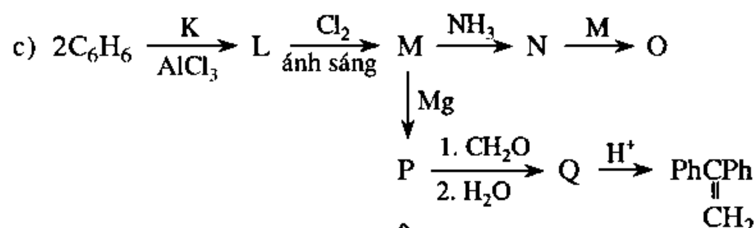
5.14. Hợp chất A, C_9H_9Cl có cấu hình *trans* và phản ứng rất dễ với dung dịch NaOH loãng (có khuấy, đun nóng nhẹ) cho hỗn hợp sản phẩm có công thức $C_9H_{10}O$. Viết công thức cấu trúc của A và sản phẩm.

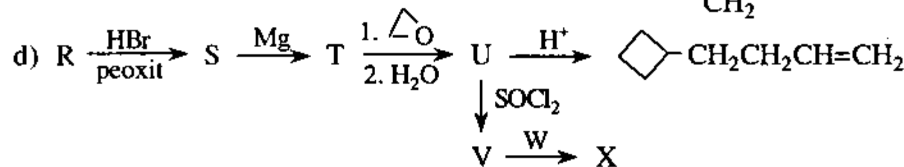
5.15. Sự tương tác của polivinylclorua với kẽm trong ancol sẽ loại được 85% clo dưới dạng kẽm clorua, nhưng polime chưa no không được tạo thành. Kết quả này nói lên điều gì? Có thể loại hết clo trong polivinylclorua không? Tại sao?

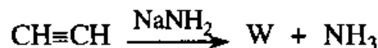
5.16. Hoàn thành các sơ đồ phản ứng sau:



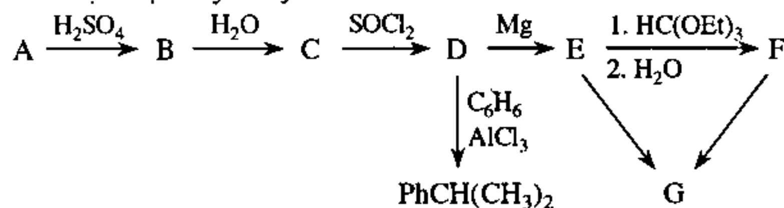




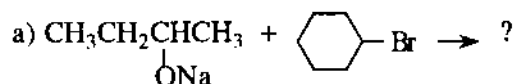


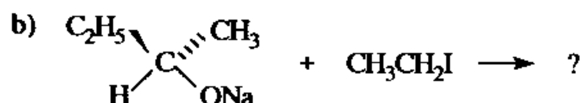


5.17. Thực hiện dãy chuyển hoá sau:



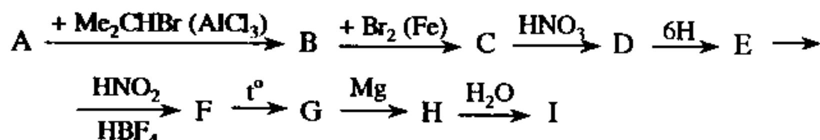
5.18. Hoàn thành các phương trình phản ứng:



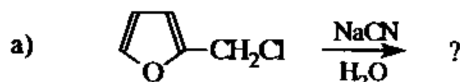


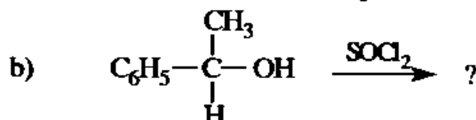


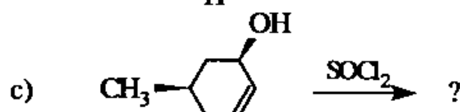
5.19. *m*-Flo-isopropylbenzen (I) được tổng hợp theo 8 bước đi từ benzen (A). Hãy hoàn thiện sơ đồ tổng hợp này:



5.20. Hãy cho biết sản phẩm của các phản ứng sau:





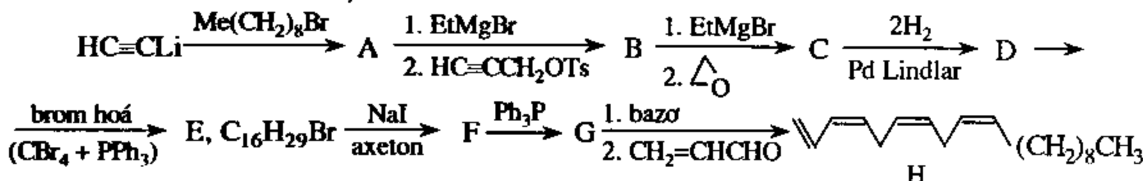


5.21. Hãy giải thích tại sao không điều chế được dẫn xuất Grinha của $BrCH_2C{\equiv}CH$? Hãy điều chế $CH_3C{\equiv}CMgBr$ không xuất phát từ $CH_3C{\equiv}CBr$.

5.22. Viết công thức cấu tạo của các sản phẩm khi cho 3-iot-2,2-đimetylbutan phản ứng với $AgNO_3$ trong etanol. Sản phẩm nào được tạo thành nhiều nhất?

5.23. Trước kia, người ta sản xuất vinyl clorua bằng cách hiđro clo hoá axetilen. Hiện nay việc sản xuất theo phương pháp này không kinh tế nên người ta đã thay axetilen bằng sản phẩm thông dụng của dầu mỏ là etilen. Hãy viết các phương trình phản ứng và cho biết lợi ích của quá trình này.

5.24. Pheromon H được Bestmann điều chế năm 1982 như sau:

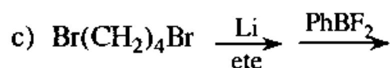


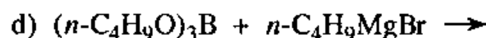
Hãy xác định cấu trúc các hợp chất từ A đến G.

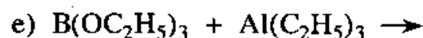
5.25. Viết công thức cấu trúc các sản phẩm chính trong các phản ứng dưới đây:






c) $Br(CH_2)_4Br \xrightarrow[ete]{Li} \xrightarrow{PhBF_2}$


d) $(n\text{-}C_4H_9O)_3B + n\text{-}C_4H_9MgBr \rightarrow$


e) $B(OC_2H_5)_3 + Al(C_2H_5)_3 \rightarrow$

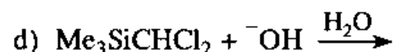
5.26. Hãy công thức hoá cơ chế có thể của quá trình khử axetanđehit thành đietyletoxibo bằng trietylbo.

5.27. Hoàn thành các phản ứng sau đây và chỉ rõ cơ chế của phản ứng:


a) $Me_3SiCH_2COOEt + {}^{-}OEt \xrightarrow{C_2H_5OH}$


b) $Me_3SiCH_2COOEt + HCl \rightarrow$

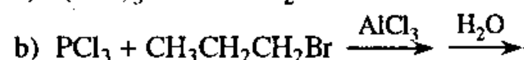

c) $Et_3SiCH_2CH_2Cl + Ag^+ + CH_3OH \rightarrow$

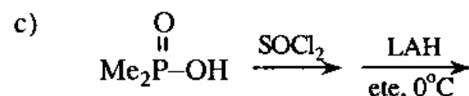

d) $Me_3SiCHCl_2 + {}^{-}OH \xrightarrow{H_2O}$


e) $PhSiHMe_2 + 2Br_2 \rightarrow$

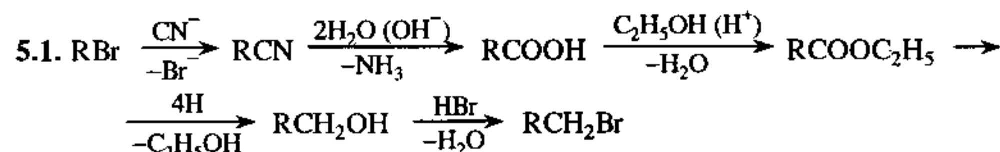
5.28. Sản phẩm nào được tạo thành từ các phản ứng dưới đây:


a) $(EtO)_3P + PhCH_2Br \xrightarrow{\text{đun nóng}}$

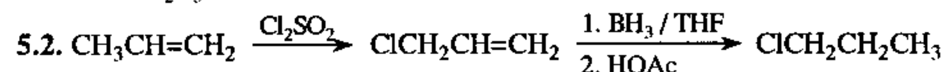

b) $PCl_3 + CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow{AlCl_3} \xrightarrow{H_2O}$

c)

$Me_2P(=O)\text{-}OH \xrightarrow{SOCl_2} \xrightarrow[ete,\ 0^oC]{LAH}$

II. HƯỚNG DẪN GIẢI

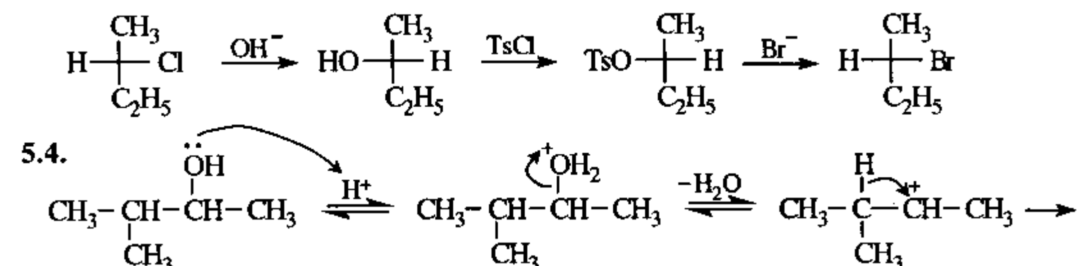

5.1. $RBr \xrightarrow[-Br^-]{CN^-} RCN \xrightarrow[-NH_3]{2H_2O\ (OH^-)} RCOOH \xrightarrow[-H_2O]{C_2H_5OH\ (H^+)} RCOOC_2H_5 \rightarrow$

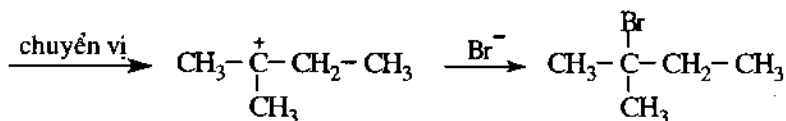
$\xrightarrow[-C_2H_5OH]{4H} RCH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{HBr} RCH_2Br$


5.2. $CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{Cl_2SO_2} ClCH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow[2.\ HOAc]{1.\ BH_3/THF} ClCH_2CH_2CH_3$

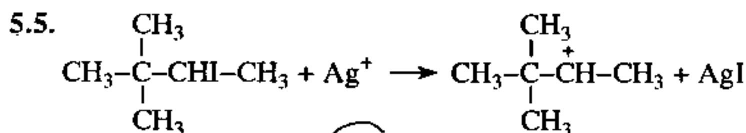
Nếu dùng hiđro hoá xúc tác alyl clorua sẽ xảy ra sự phân huỷ liên kết C–Cl và sẽ nhận được propan.

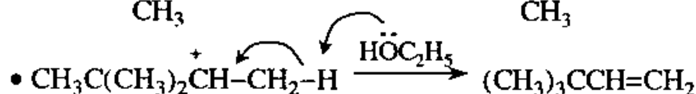
5.3. Brom không thể thế clo trong một giai đoạn vì nếu tiến hành một giai đoạn thì sẽ đổi cấu hình. Vậy:

5.4.


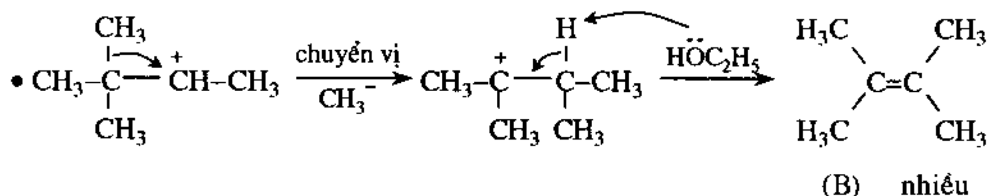


5.5.

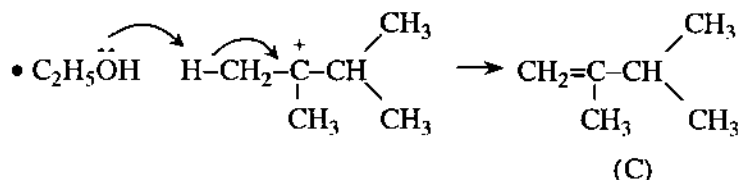




(A)

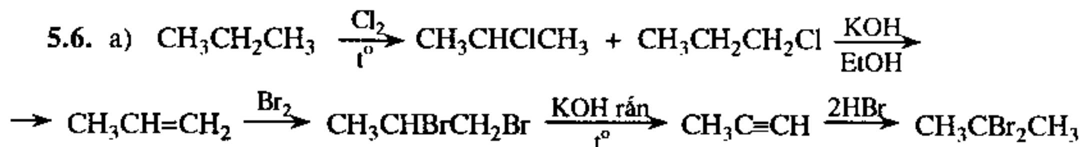


(B) nhiều

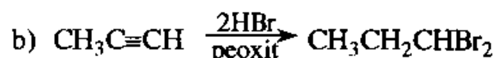


(C)

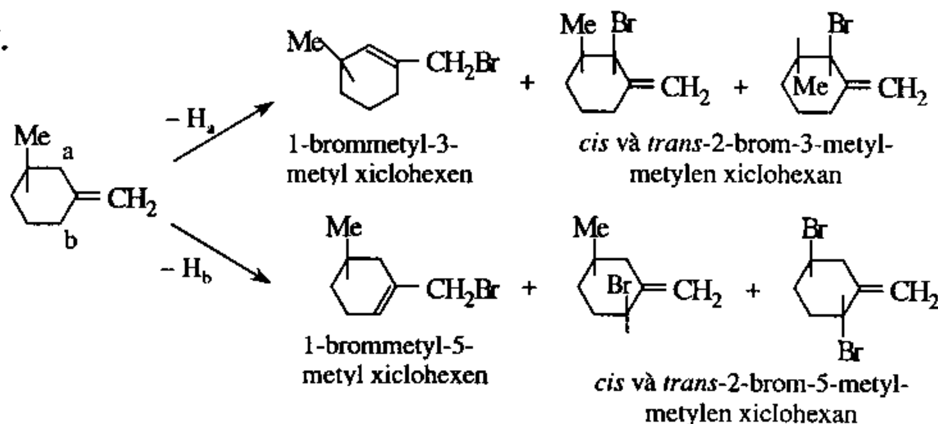
5.6. a)



b)



5.7.

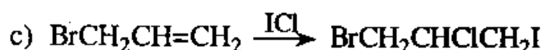


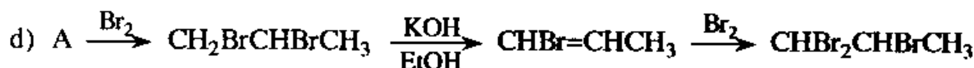
5.8. Trước hết, đehiđrat hoá PrOH với H_2SO_4 đặc để tạo thành $CH_3CH{=}CH_2$ (A).

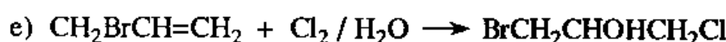
a)



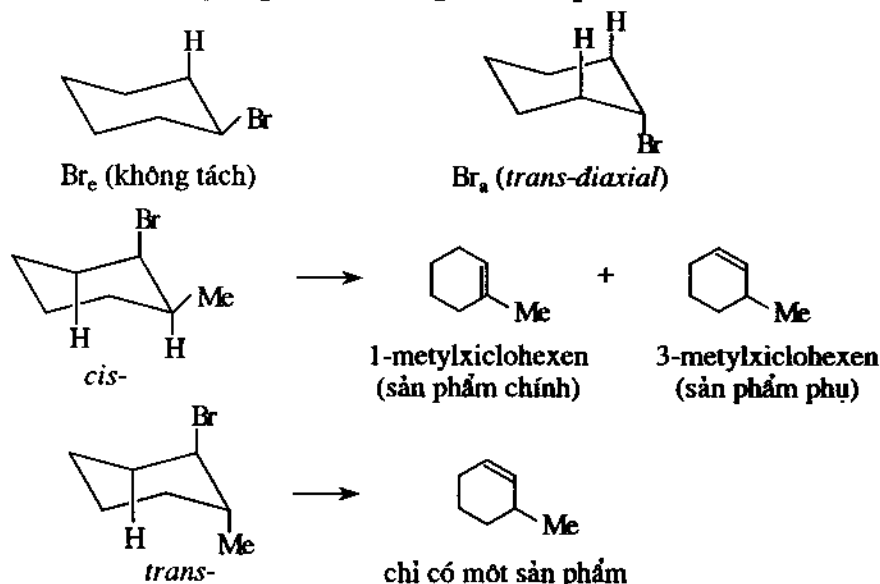








5.9.

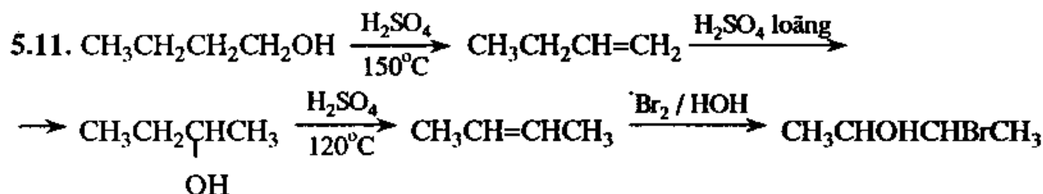


5.10. Các phản ứng đều thế ở vị trí alyl.

a) và b) 3-cloxiclohexen.

c) 3-bromxiclohexen.

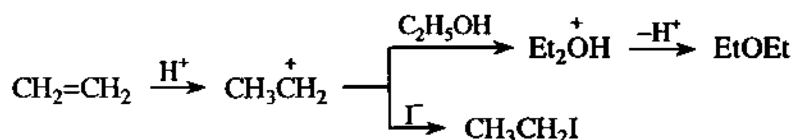
5.11.



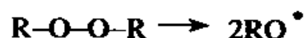
5.12. Ở giai đoạn đầu tiên cacbocation sẽ được tạo thành. Tiếp theo cacbocation sẽ phản ứng với tác nhân nucleophin nào mạnh hơn. Tính nucleophin giảm theo trình tự sau:



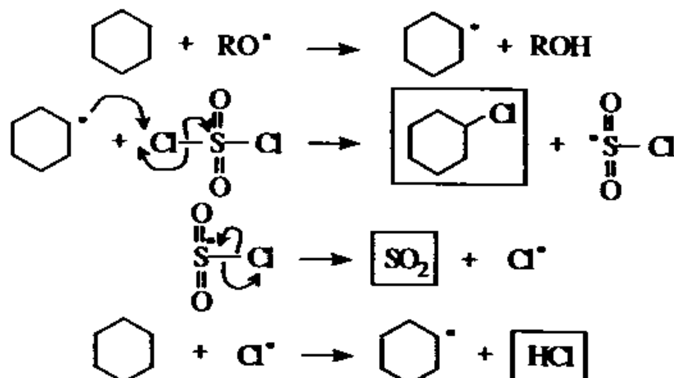
Vì vậy khi có mặt I^- sẽ tạo thành iotetan:



5.13. Giai đoạn khơi mào:

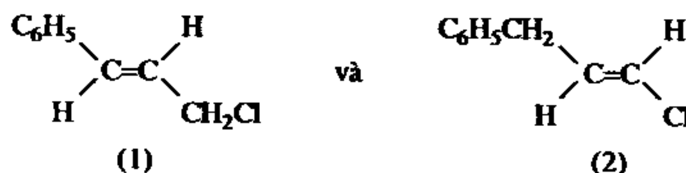


Giai đoạn phát triển mạch:

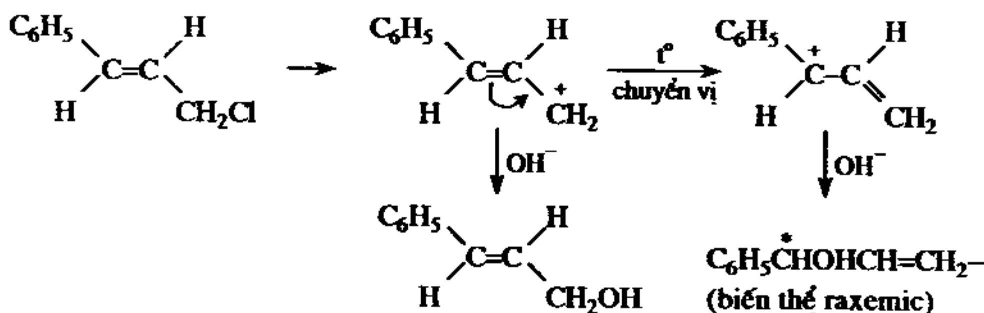


và phản ứng lại tiếp tục.

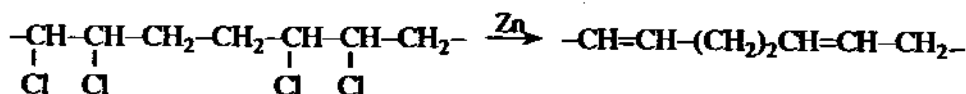
5.14. Với cấu hình *trans*, hợp chất C_9H_9Cl có hai đồng phân (không kể vòng 3 cạnh) là:



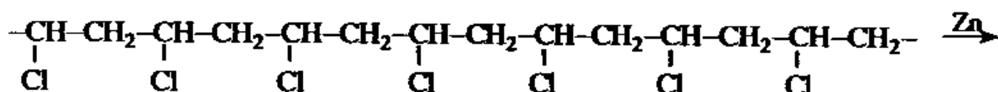
Clo ở vị trí vinyl không phản ứng với NaOH vì vậy chỉ có công thức (1) cho phản ứng. Vậy:

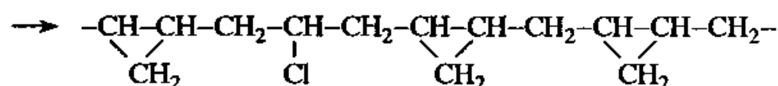


5.15. Nếu polivinyl clorua chứa đơn vị cấu trúc là "đầu nối với đầu" thì khi xử lí với kẽm sẽ tạo thành nối đôi:



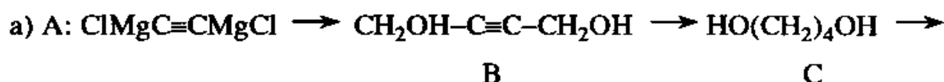
Khi có cấu trúc "đầu nối với đuôi", các nguyên tử clo sẽ ở vị trí 1 và 3 nên có khả năng tạo thành xiclopropan.



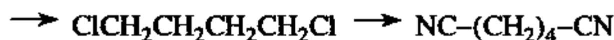


Không thể loại hết clo vì như phương trình trên, nguyên tử clo bị cô lập nếu xiclopropan được hình thành từ hai phía của clo ấy.

5.16.

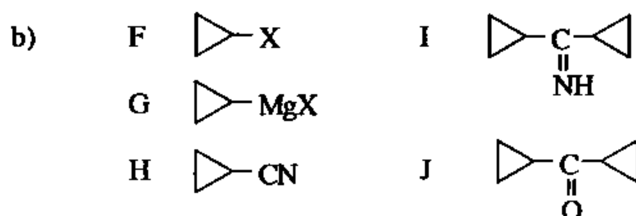


a) A: $ClMgC\equiv CMgCl \longrightarrow \underset{B}{CH_2OH{-}C\equiv C{-}CH_2OH} \longrightarrow \underset{C}{HO(CH_2)_4OH} \longrightarrow$

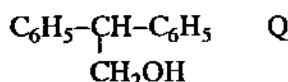


$\longrightarrow \underset{D}{ClCH_2CH_2CH_2CH_2Cl} \longrightarrow NC{-}(CH_2)_4{-}CN$

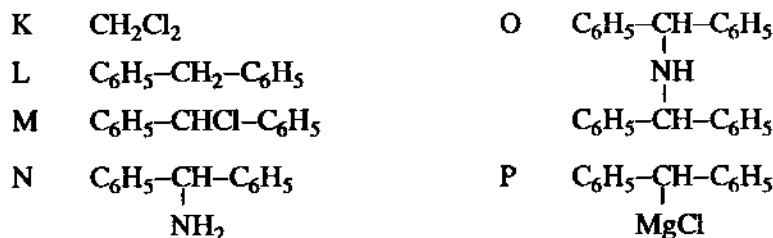
b)

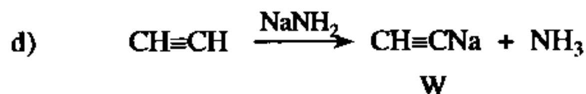


c) Q là ancol bậc 1:

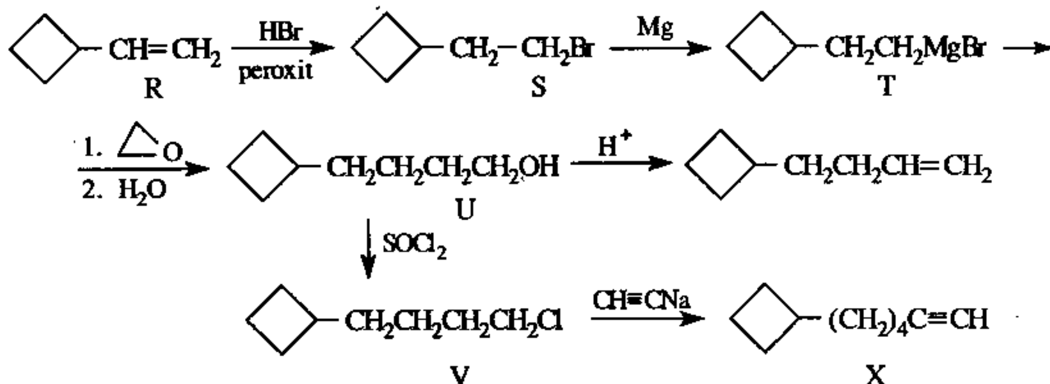


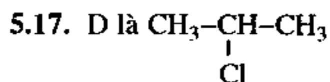
Vậy:





d) $CH\equiv CH \xrightarrow{NaNH_2} \underset{W}{CH\equiv CNa} + NH_3$



5.17. 





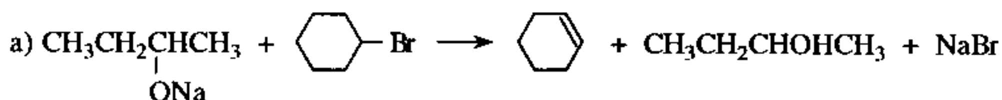


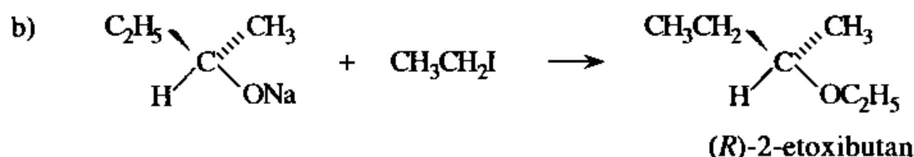


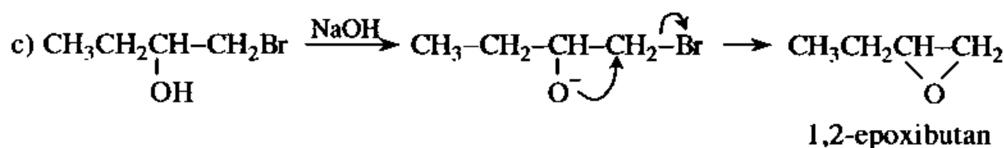




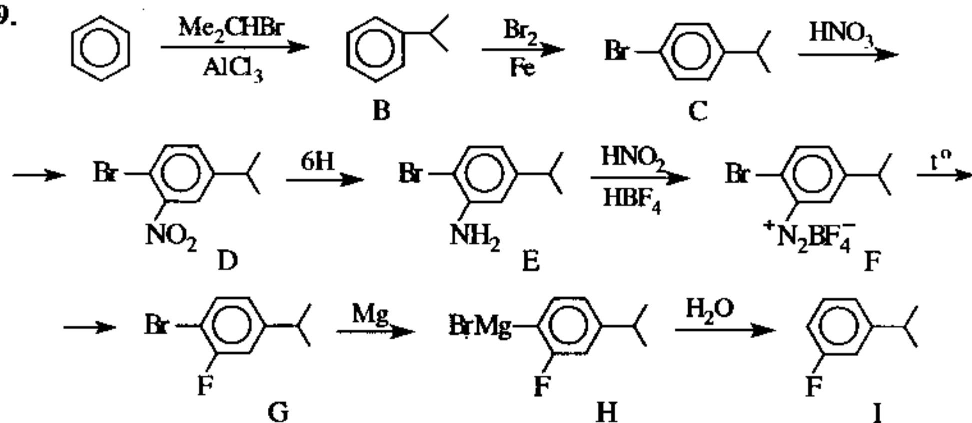
5.18.



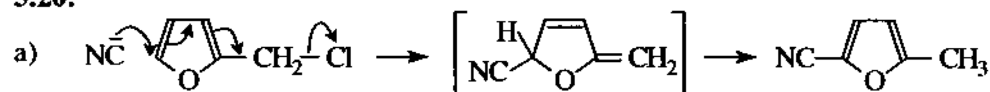




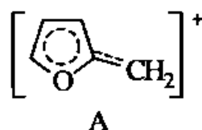
5.19.

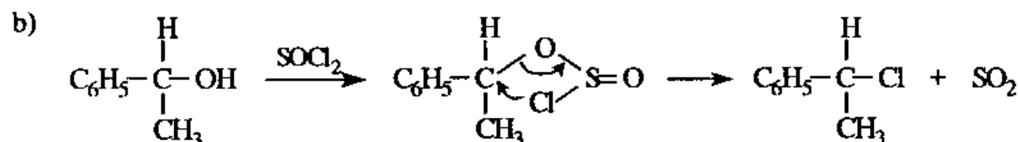


5.20.

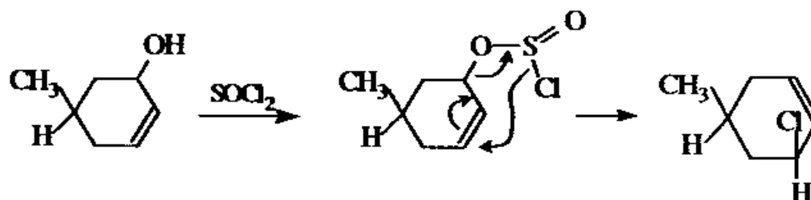


Phản ứng xảy ra hoặc theo cơ chế S_N2 như ở trên hoặc theo cơ chế S_N1 qua việc tạo thành ion A:





Phản ứng thế nội phân tử S_Ni, giữ nguyên cấu hình:



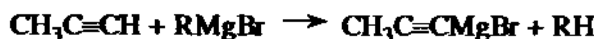
Liên kết C–Cl được tạo thành ở vị trí *cis* với liên kết C–O.

5.21. Không điều chế được dẫn xuất Grinha của $BrCH_2C{\equiv}CH$ vì hợp chất Grinha vừa hình thành sẽ phản ứng với H axit ở đầu mạch:



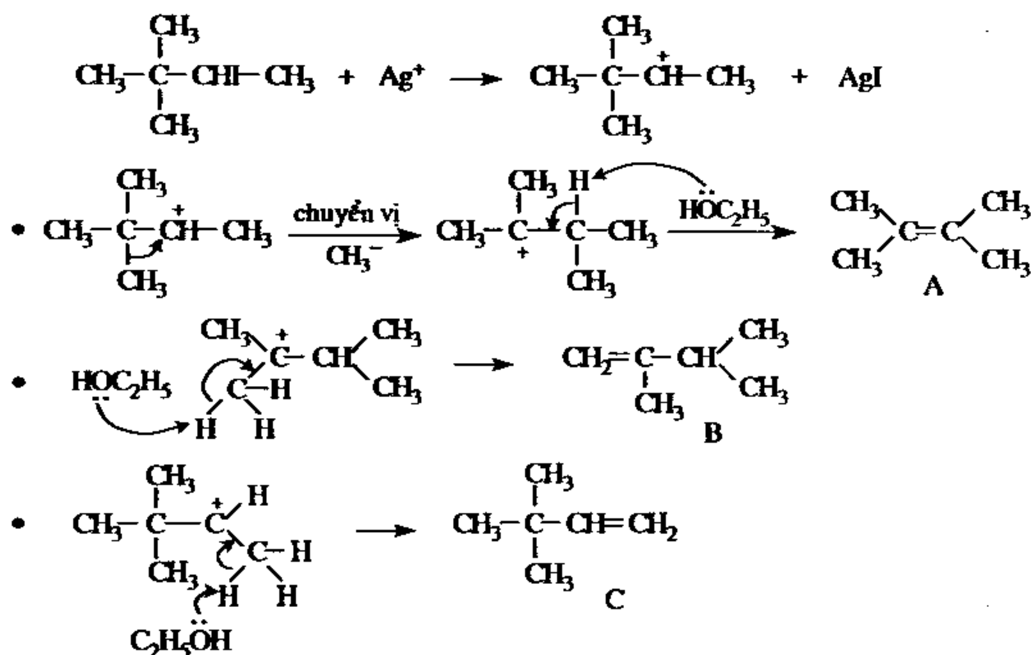
$$BrCH_2C{\equiv}CH \xrightarrow{Mg} [BrMgCH_2C{\equiv}CH] \xrightarrow{BrCH_2C{\equiv}CH} BrCH_2C{\equiv}CMgBr + CH_3C{\equiv}CH$$

Điều chế dẫn xuất Grinha $CH_3C{\equiv}CMgBr$:

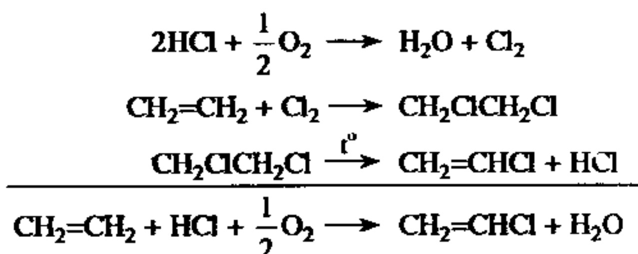


$$CH_3C{\equiv}CH + RMgBr \rightarrow CH_3C{\equiv}CMgBr + RH$$

5.22. Có ba sản phẩm được tạo thành, sản phẩm A nhiều nhất:



5.23. Quá trình điều chế vinyl clorua từ etilen:



$$2HCl + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O + Cl_2$$

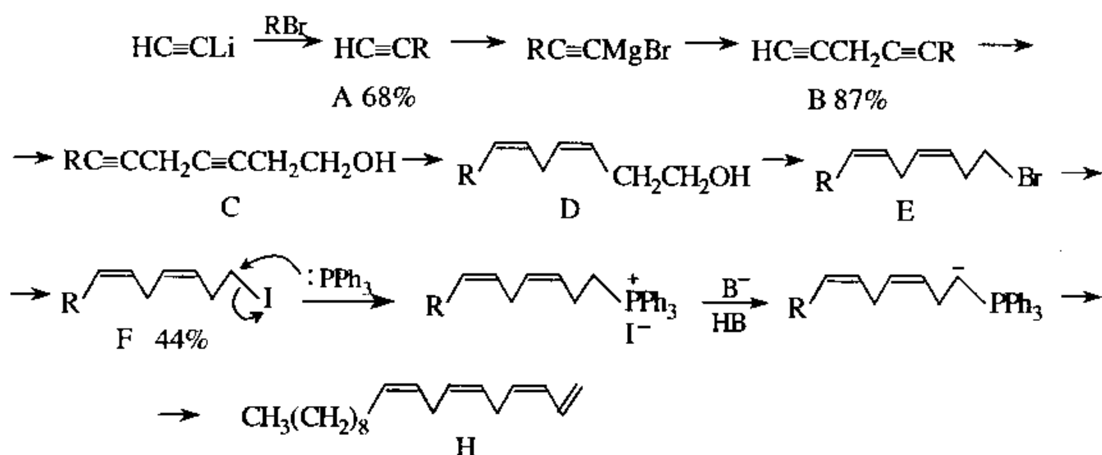
$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2ClCH_2Cl$$

$$CH_2ClCH_2Cl \xrightarrow{t^o} CH_2{=}CHCl + HCl$$

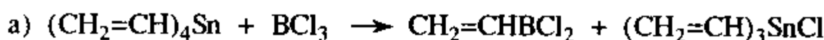
$$CH_2{=}CH_2 + HCl + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_2{=}CHCl + H_2O$$

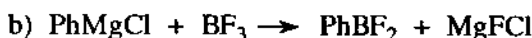
Lượng HCl sinh ra trong phản ứng có thể quay vòng.

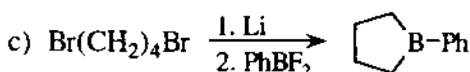
5.24. Đặt R là $CH_3(CH_2)_8$:

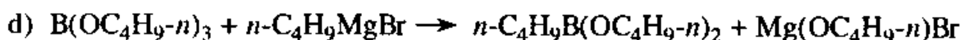


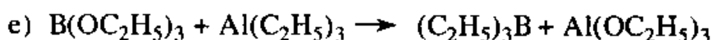
5.25.



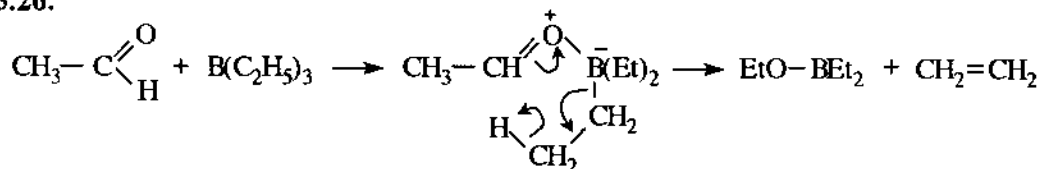




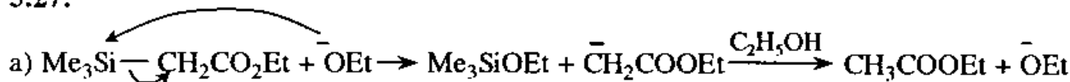


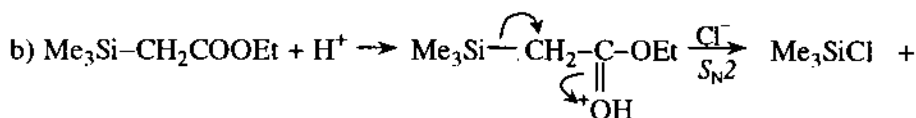


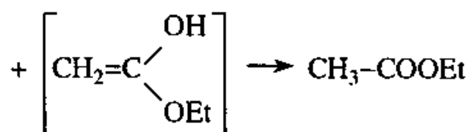
5.26.

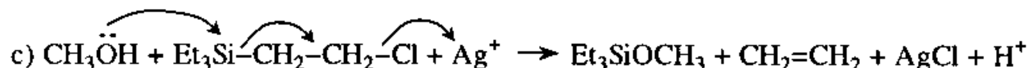


5.27.

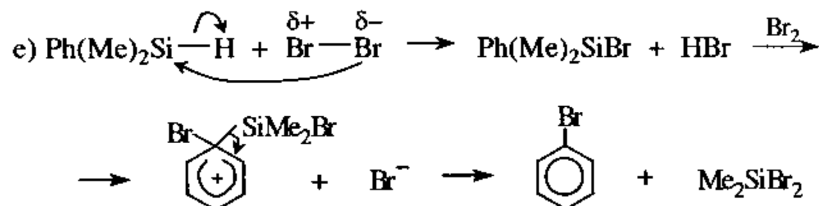




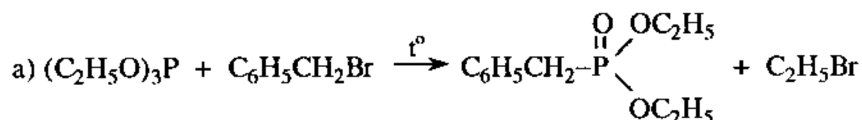


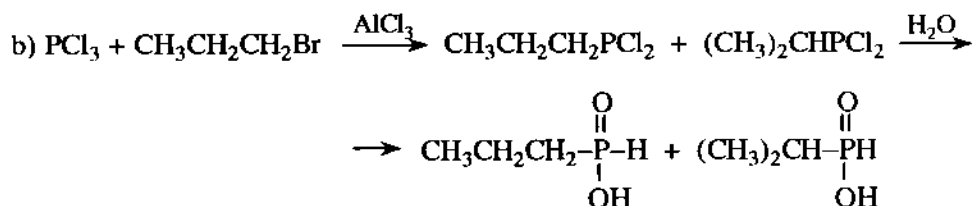


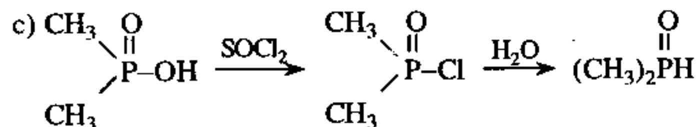




5.28.







Chương 6. ANCOL, PHENOL, ETE

I. BÀI TẬP

6.1. Hãy giải thích vì sao khi hiđrat hoá 3-phenylbut-1-en trong H_2SO_4 loãng lại nhận được 2-phenylbutan-2-ol nhiều hơn 3-phenylbutan-2-ol.

6.2. Hãy cho biết sản phẩm tạo thành khi hiđrat hoá xiclobutyleten trong axit sunfuric loãng.

6.3. Tác nhân để chuyển mesitilen (1,3,5-trimetylbenzen) thành mesitol là BF_3 tan trong axit triflopeaxetic. Hãy đề nghị cơ chế của phản ứng này.

6.4. Hợp chất nào của benzen có hai nhóm thế có thể dùng để tổng hợp 7-metylnapht-1-ol trong một giai đoạn?

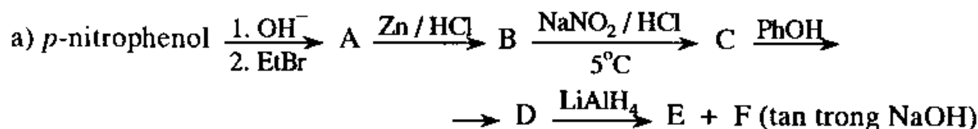
6.5. Hãy cho biết sản phẩm phản ứng của *p*-quinon với:

a) Butađien.

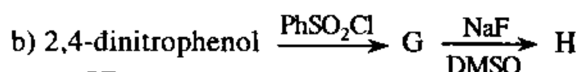
b) Xiclohexa-1,3-đien.

c) 1,1'-Bixiclohexenyl.

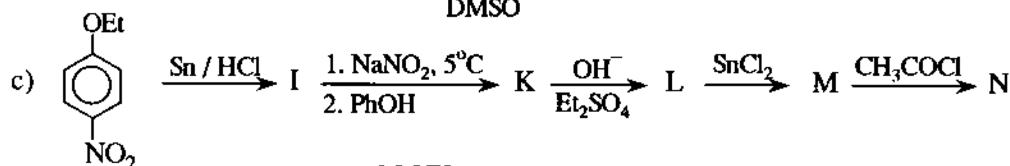
6.6. Hãy xác định các hợp chất:



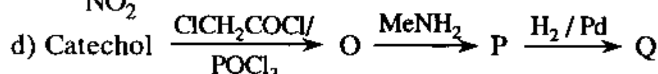
a) *p*-nitrophenol $\xrightarrow[2.\ EtBr]{1.\ OH^-}$ A $\xrightarrow{Zn/HCl}$ B $\xrightarrow[5^oC]{NaNO_2/HCl}$ C $\xrightarrow{PhOH}$ D $\xrightarrow{LiAlH_4}$ E + F (tan trong NaOH)



b) 2,4-đinitrophenol $\xrightarrow{PhSO_2Cl}$ G $\xrightarrow[DMSO]{NaF}$ H



c) (OEt, NO_2 benzen) $\xrightarrow{Sn/HCl}$ I $\xrightarrow[2.\ PhOH]{1.\ NaNO_2,\ 5^oC}$ K $\xrightarrow[Et_2SO_4]{OH^-}$ L $\xrightarrow{SnCl_2}$ M $\xrightarrow{CH_3COCl}$ N



d) Catechol $\xrightarrow[POCl_3]{ClCH_2COCl/}$ O $\xrightarrow{MeNH_2}$ P $\xrightarrow{H_2/Pd}$ Q

6.7. Viết sơ đồ chuyển hoá butan-1-ol thành 3-brombutan-2-ol.

6.8. Từ etilen oxit hãy điều chế các dung môi hữu cơ tan trong nước (có thể dùng etanol và các hợp chất vô cơ):

a) cacbitol ($C_2H_5OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$).

b) đietilenglicol ($HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$).

c) đietanolamin ($HOCH_2CH_2NHCH_2CH_2OH$).

d) 1,4-đioxan.

e) 18-crown-6.

6.9. Từ các hợp chất không nhiều hơn 3C hãy tổng hợp 3-etylpentan-2,3-diol.

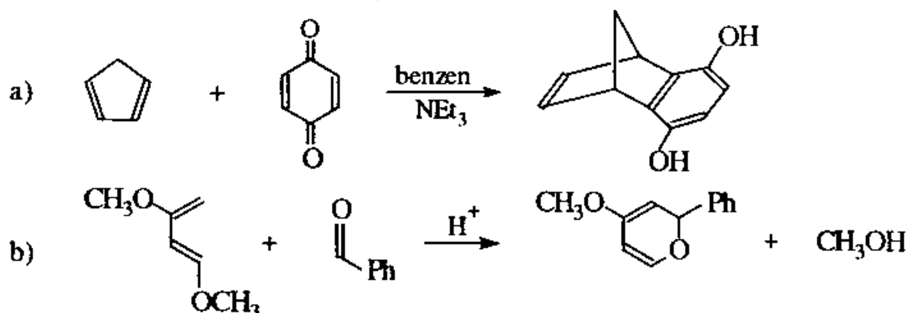
6.10. Viết sơ đồ tổng hợp:

a) thymol (3-metyl-6-isopropylphenol) từ menton.

b) α-naphtol từ α-tetralon.

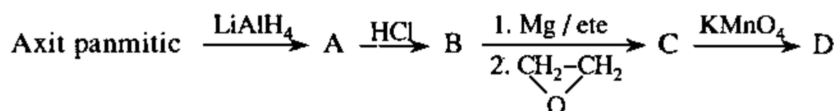
6.11. Từ brommetylxiclohexan và các hợp chất hữu cơ có 3 nguyên tử cacbon trở xuống, viết sơ đồ điều chế 2-metyl-5-xiclohexylpent-3-en-2-ol.

6.12. Viết cơ chế của các chuyển hoá sau:



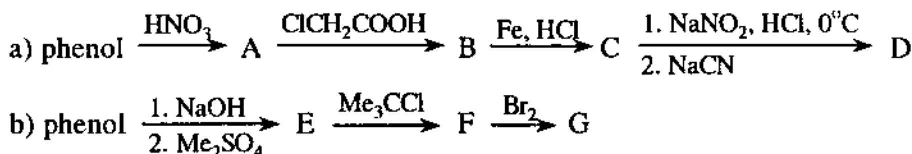
6.13. Từ xiclopentanol viết sơ đồ điều chế 1-xiclopentenyl metanol.

6.14. Hãy xác định công thức cấu trúc các hợp chất từ A đến D:



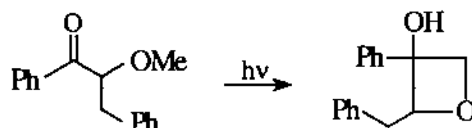
6.15. Hợp chất (*R*)-pentan-2-ol được chuyển thành etylete bằng hai phương pháp. Phương pháp 1: cho ancol phản ứng với kali để hình thành ancolat, sau đó phản ứng với etyl tosylat (C_2H_5OTs); phương pháp 2: đầu tiên cho ancol phản ứng với tosyl clorua, sau đó với KOC_2H_5. Hãy dùng công thức Fise biểu diễn hoá lập thể của hợp chất trung gian và sản phẩm, gọi tên theo *R*, *S*.

6.16. Hoàn thành dãy sơ đồ phản ứng sau:



6.17. Từ axit stearic viết sơ đồ điều chế nonadecan-1-ol.

6.18. Dùng mũi tên chỉ rõ sự chuyển hoá A thành B:



6.19. Từ benzen hãy điều chế axit picric và 2,4-điclophenol.

6.20. Từ toluen hãy điều chế phlorogluxinol (1,3,5-trihiđroxibenzen).

6.21. Từ phenol viết sơ đồ điều chế:

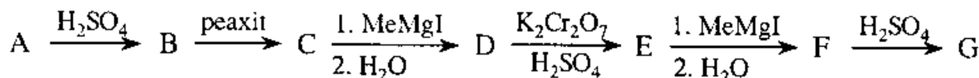
a) metyl 2-metoxibenzoat.

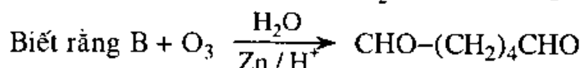
b) 2,6-đibrom-4-*t*-butylanisol.

c) axit 2-hiđroxi-5-nitrobenzoic.

d) axit 4-xianphenoxiaxetic.

6.22. Thực hiện dãy chuyển hoá sau:





6.23. Từ propanol hãy tổng hợp 4,4-đimetylheptan-2,6-đion.

6.24. Từ etanol hãy tổng hợp $CH_3COCH_2CONHCH_2CH_3$.

6.25. Từ xiclopentanol, viết sơ đồ điều chế HO

6.26. Hãy cho biết các sản phẩm của phản ứng giữa 2-aminoxiclohexanol với axit nitrơ.

6.27. Từ các ancol có số nguyên tử C ≤ 3, viết sơ đồ tổng hợp 3-metylxiclohex -2-enon.

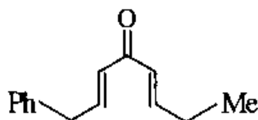
6.28. Từ benzylancol và các ancol có số nguyên tử C ≤ 3 hãy viết sơ đồ tổng hợp:

a) 2-axetyl-3-phenylpropanal.

b) 1-axetyl-2-phenyletilen.

c) $PhCOCMe_2COOMe$.

d)



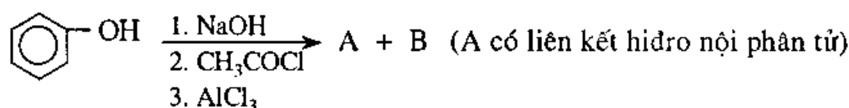
6.29. Hãy chọn phương pháp bảo vệ nhóm OH tốt nhất cho các tổng hợp sau:

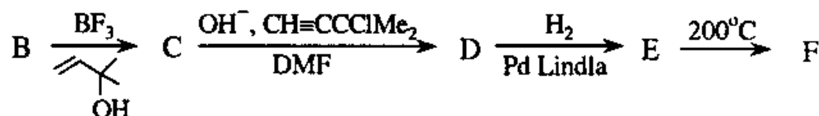
a) $CH_2OHCMe_2CH_2Br \rightarrow CH_2OHCMe_2CH_2D$

b) $CH_2OHC{\equiv}CH \rightarrow CH_2OHC{\equiv}CCH_3$

c) $CH_2{=}CHCMe_2OH \rightarrow BrCH_2CH_2CMe_2OH$

6.30. Thực hiện dãy chuyển hoá sau:





6.31. Từ 4-butanolit (lacton của axit butyric) và hợp chất cơ magie tuỳ ý chọn, hãy tổng hợp 1-(3-hiđroxipropyl)xiclopentan-1-ol.

6.32. Từ các hoá chất tuỳ ý chọn hãy điều chế các hợp chất sau theo phương pháp tách H_α bằng LDA.

a) 1-(2-oxoxiclohexyl)-1-phenylmetanol.

b) *t*-butyl-1-hiđroxixiclohexyl)axetat.

6.33. Hoàn thành các phản ứng sau:

a) 2-metyl-2-(*o*-bromphenyl) oxiran $\xrightarrow[CH_3OH]{NH_3}$?

b) 2-phenyl oxiran $\xrightarrow[CHCl_3]{HCl}$?

c) 2,2,3-trimetyl oxiran $\xrightarrow[H_2SO_4]{CH_3OH}$?

$\xrightarrow[NaOCH_3]{CH_3OH}$?

d) $C_6H_5MgBr + CH_2\!-\!CH\!-\!CH_3$ (vòng O) $\xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ ete}$?

e) 1,2-epoxidecan $\xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ LAH}$?

6.34. Từ propen, napht-1-ol và isopropylamin hãy viết sơ đồ phản ứng tổng hợp propranolol.

6.35. Xuất phát từ tác nhân Grinha hãy viết 3 phương trình phản ứng điều chế 2-phenylbutan-2-ol.

6.36. Hãy tách riêng từng chất từ hỗn hợp gồm phenol và xiclohexanol khi ta chỉ dùng dung dịch NaOH 0,1M, HCl 0,1M và ete.

6.37. Hãy chuyển:

a) 1-hiđroxixiclohexyl metanol thành xiclohexanol.

b) 1-phenylxiclohexanol thành 1-phenyl-*cis*-xiclohexan-1,2-điol.

6.38. Viết phương trình điều chế các hợp chất sau:

a) Benzylmetyl ete từ metylbenzoat.

b) (vòng xiclohexan-epoxit, O, Ph) từ brombenzen và xiclohexanol.

c) 1-Phenylpropan-2-ol từ brombenzen và isopropanol.

d) Etyl 3-phenylpropyl ete (1-etoxi-3-phenylpropan) từ ancol benzylic và etanol.

6.39. Từ hex-5-en-2-ol viết sơ đồ điều chế 4-clopentan-1-ol.

6.40. Hãy tổng hợp:

a) Thymol (3-metyl-6-isopropylphenol) từ menton.

b) α-Naphtol từ α-tetralon.

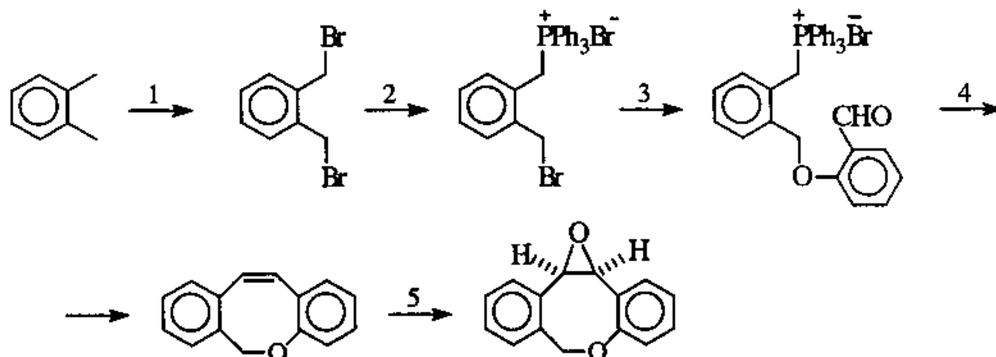
6.41. Viết công thức cấu trúc của A và B trong các chuyển hoá sau:

a) $C_6H_5CHOHCHOHCH_3 \xrightarrow{H^+} A$

b) (xiclopentyl có nhóm OH)–C(OH)(Ph)–CH_3 $\xrightarrow{H^+}$ B

6.42. Khi cho *cis-* và *trans-* 3,3-dimetyl-2-brom xiclohexanol phản ứng với bazơ mạnh sẽ thu được hai sản phẩm riêng biệt. Sản phẩm tạo thành từ *cis*-bromancol có vân hấp thụ ở 1710 cm^{-1}, còn sản phẩm kia không có vân hấp thụ này và cũng không có vân hấp thụ ở 3350 cm^{-1}. Hãy xác định công thức cấu tạo của các sản phẩm trên.

6.43. Hãy cho biết các hoá chất cần thiết và điều kiện để thực hiện các giai đoạn tổng hợp sau:



6.44. Hãy dự đoán các sản phẩm chính của các phản ứng sau, kể cả hoá lập thể của chúng.

a) 2,2-dimetyloxiran + $H^+ / H_2{}^{18}O$.

b) 2,2-dimetyloxiran + $H^{18}O^- / H_2{}^{18}O$.

c) (*Z*)-2-etyl-2,3-dimetyloxiran + CH_3O^- / CH_3OH.

d) (*Z*)-2-etyl-2,3-dimetyloxiran + H^+ / CH_3OH.

6.45. Hãy cho biết sản phẩm của các phản ứng sau, kể cả giai đoạn thuỷ phân, nếu cần.

a) etilen oxit + isopropyl magie bromua.

b) 2,2-dimetyloxiran + metyl liti.

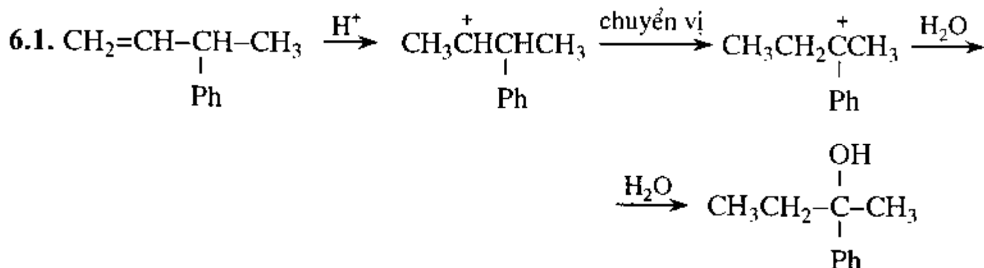
c) xiclopentyloxiran + etyl magie bromua.

6.46. A, B, C, D là 4 ancol đồng phân có công thức $C_4H_{10}O$. Tiến hành oxi hoá thì A, B đều cho axit, C cho xeton còn D không bị oxi hoá. Sau khi loại nước và ozon phân A cho axeton còn B cho axit propionic.

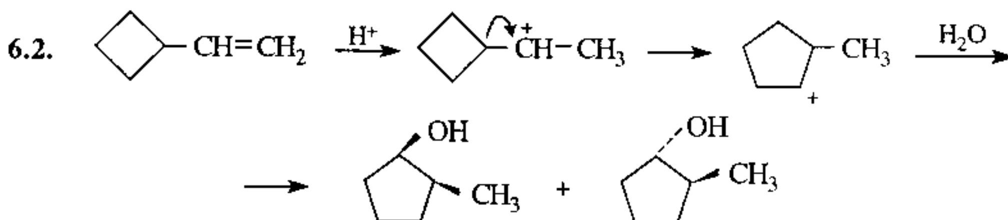
Hãy xác định cấu trúc của A, B, C, D.

II. HƯỚNG DẪN GIẢI

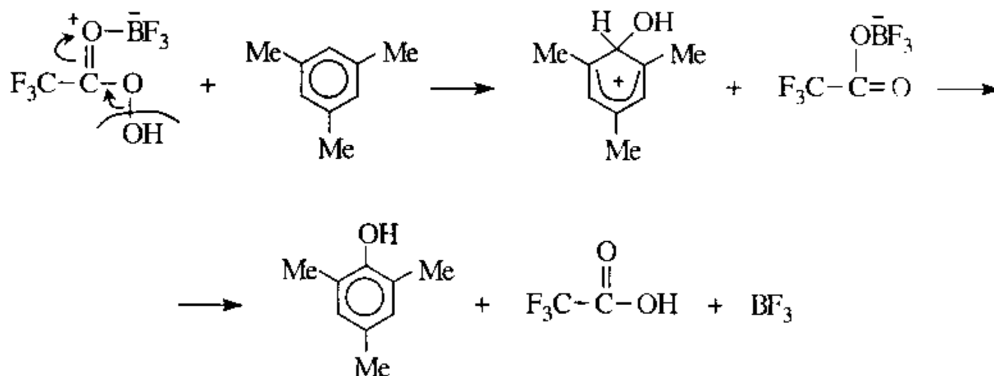
6.1.



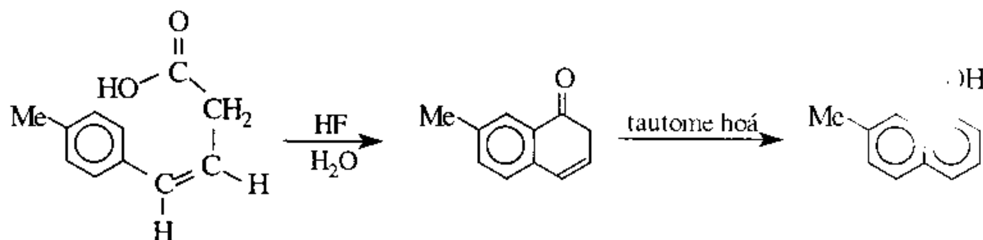
6.2.



6.3. BF_3 xúc tác để hình thành tác nhân electrophin ^+OH. Đây là phản ứng thế electrophin vào nhân thơm đã được hoạt hoá bằng ba nhóm metyl:

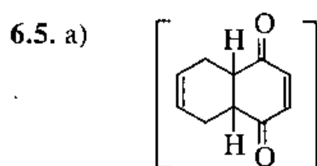


6.4.

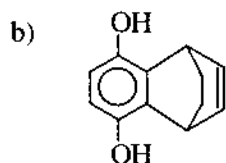


axit *cis*-4-(*p*-tolyl)but-3-enoic

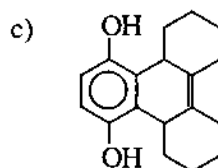
6.5. a)



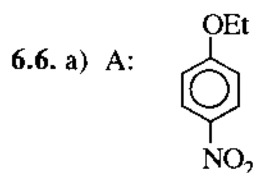
b)



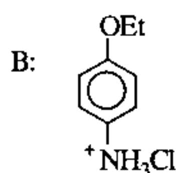
c)



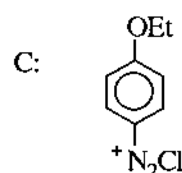
6.6. a) A:



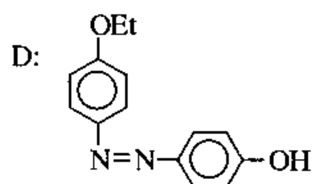
B:



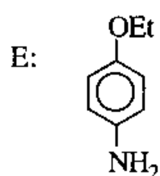
C:



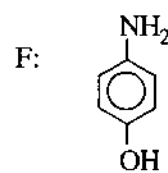
D:



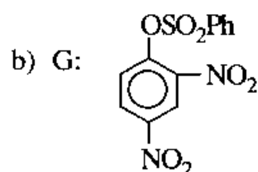
E:



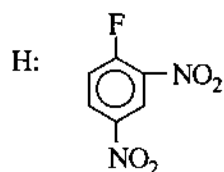
F:



b) G:

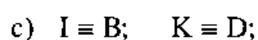


H:

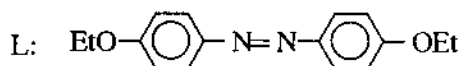


F^- thế cho $PhSO_3^-$ (nhân benzen đã được hoạt hoá)

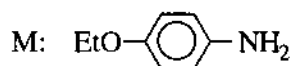
c) I ≡ B; K ≡ D;



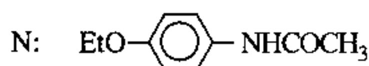
L:



M:

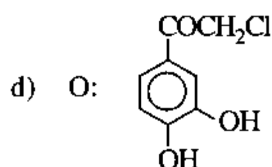


N:

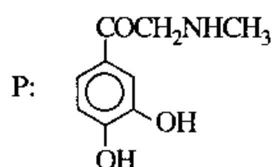


phenaxetin

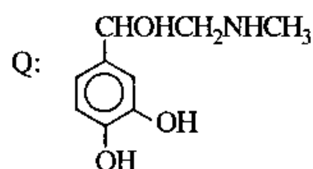
d) O:



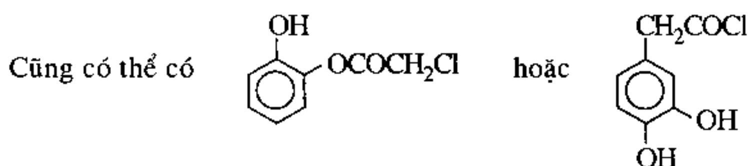
P:

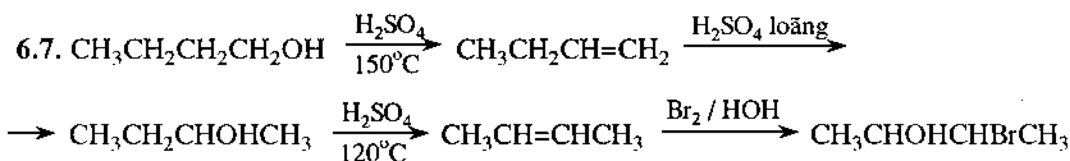


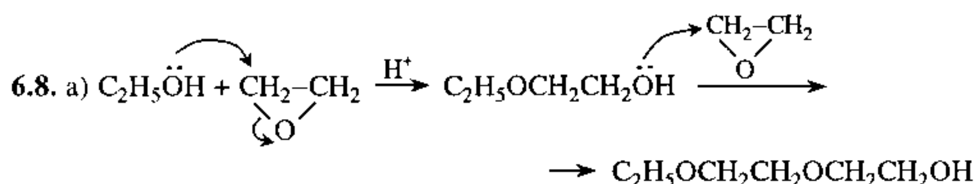
Q:

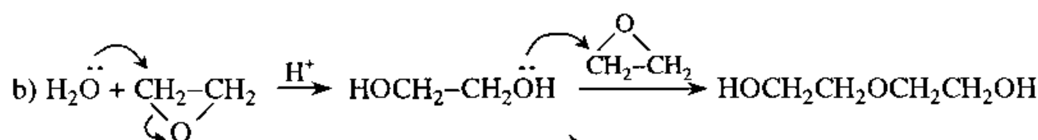


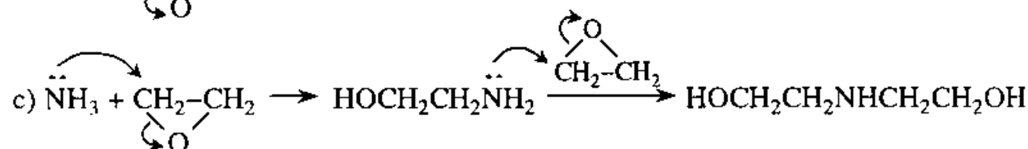
adrenalin (raxemic)

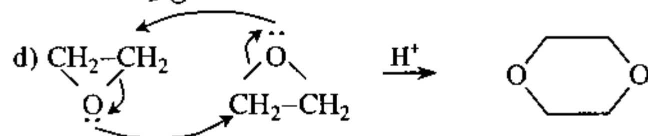

Cũng có thể có
OH
OCOCH2Cl
hoặc
CH2COCl
OH
OH

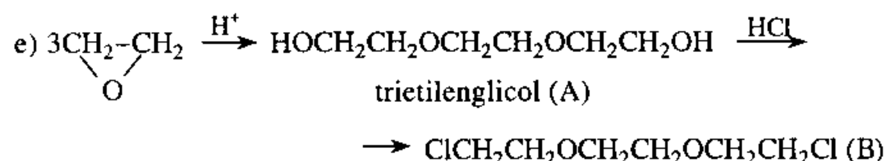

6.7. CH3CH2CH2CH2OH
H2SO4
150°C
CH3CH2CH=CH2
H2SO4 loãng
CH3CH2CHOHCH3
H2SO4
120°C
CH3CH=CHCH3
Br2 / HOH
CH3CHOHCHBrCH3

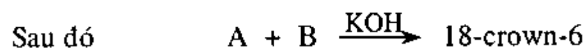

6.8. a) C2H5OH + CH2–CH2
O
H+
C2H5OCH2CH2OH
CH2–CH2
O
C2H5OCH2CH2OCH2CH2OH

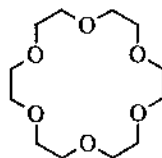

b) H2O + CH2–CH2
O
H+
HOCH2–CH2OH
O
CH2–CH2
HOCH2CH2OCH2CH2OH

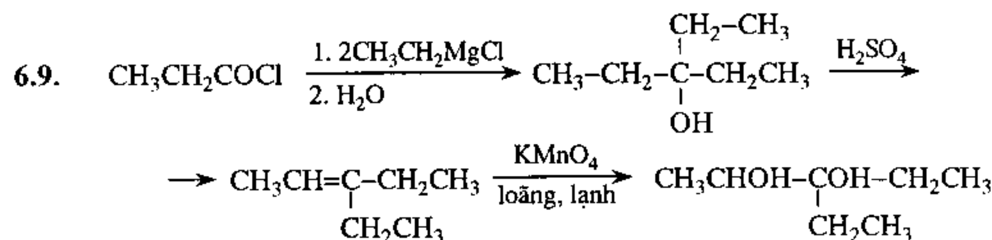

c) NH3 + CH2–CH2
O
HOCH2CH2NH2
O
CH2–CH2
HOCH2CH2NHCH2CH2OH

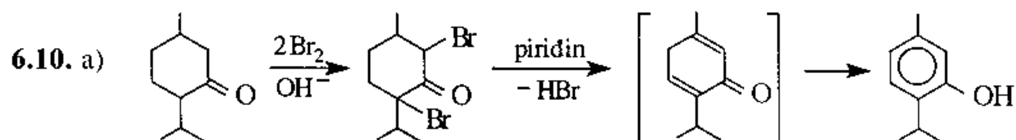

d) CH2–CH2
O
O
CH2–CH2
H+
O
O

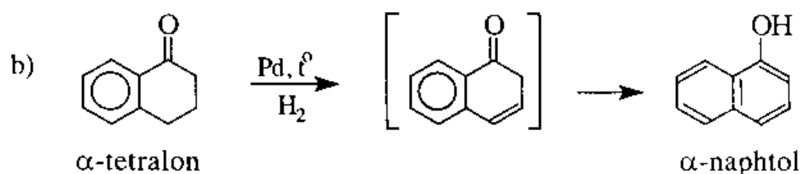

e) 3CH2–CH2
O
H+
HOCH2CH2OCH2CH2OCH2CH2OH
HCl
trietilenglicol (A)
ClCH2CH2OCH2CH2OCH2CH2Cl (B)

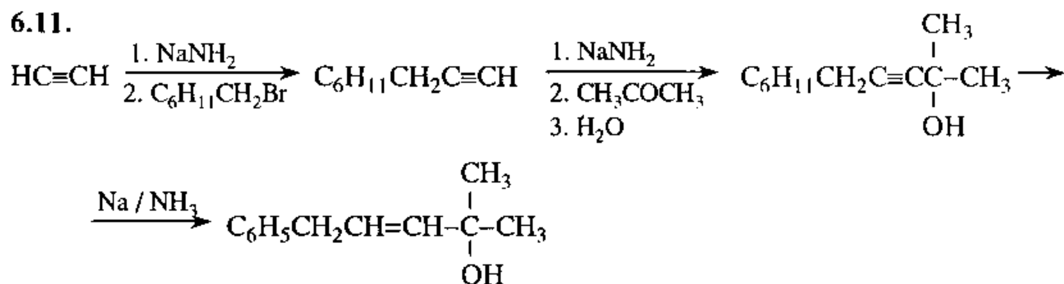

Sau đó A + B
KOH
18-crown-6

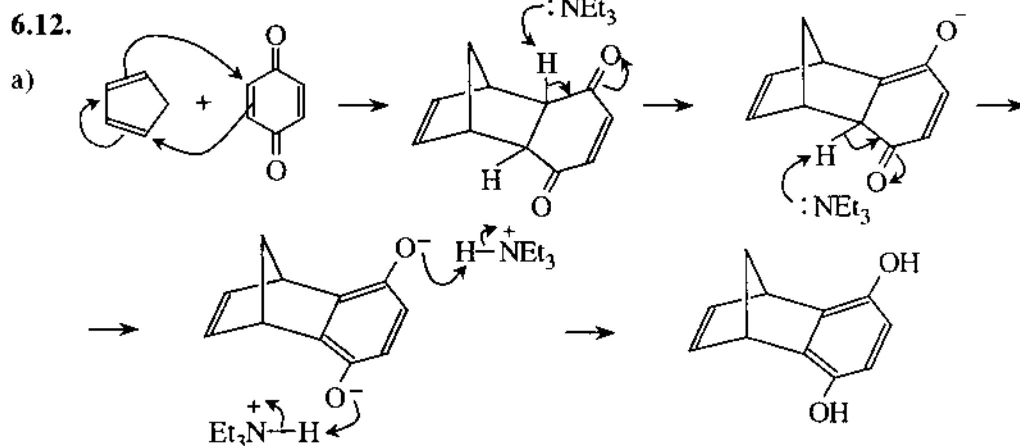

O
O
O
O
O
O

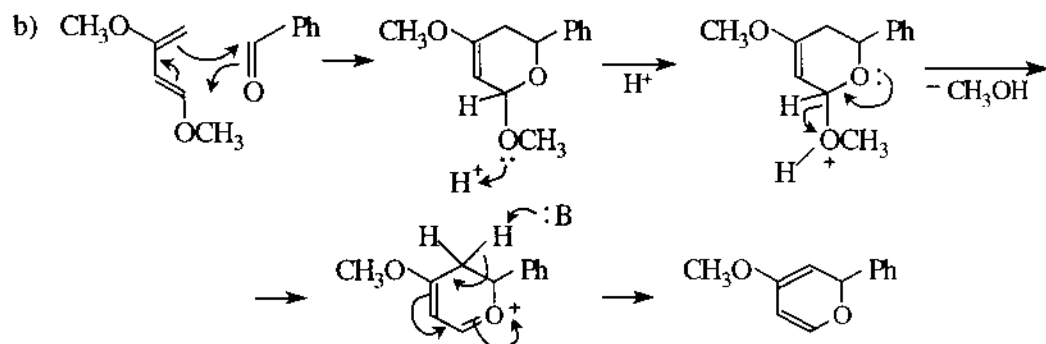

6.9. CH3CH2COCl
1. 2CH3CH2MgCl
2. H2O
CH2–CH3
CH3–CH2–C–CH2CH3
OH
H2SO4
CH3CH=C–CH2CH3
CH2CH3
KMnO4
loãng, lạnh
CH3CHOH–COH–CH2CH3
CH2CH3

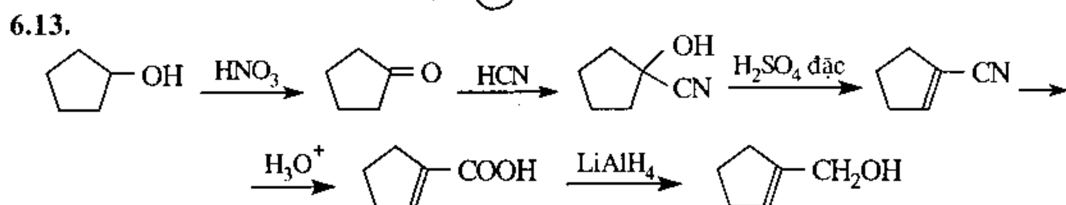

6.10. a)
2Br2
OH−
Br
O
Br
piriđin
− HBr
O
OH


b)
O
Pd, t°
H2
O
OH
α-tetralon
α-naphtol

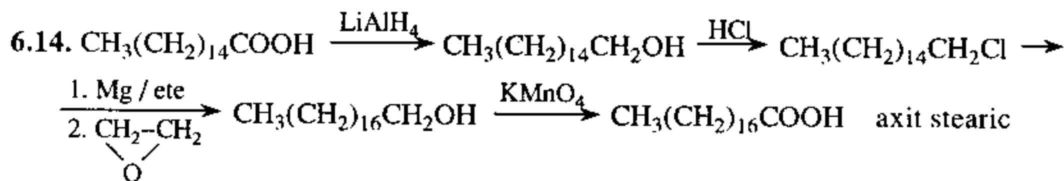

6.11.
HC≡CH
1. NaNH2
2. C6H11CH2Br
C6H11CH2C≡CH
1. NaNH2
2. CH3COCH3
3. H2O
CH3
C6H11CH2C≡CC−CH3
OH
Na / NH3
CH3
C6H5CH2CH=CH−C−CH3
OH


6.12.
a)
O
O
:NEt3
H
O
H
O
O−
H
O
:NEt3
O−
H−NEt3
O−
Et3N−H
OH
OH

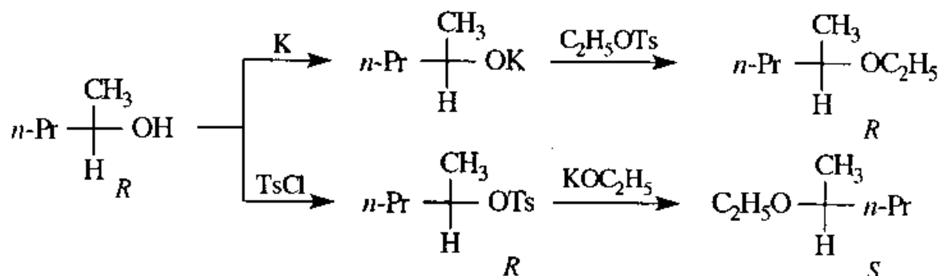

b) CH3O
Ph
O
OCH3
CH3O
Ph
O
H
OCH3
H+
H+
CH3O
Ph
O
H
OCH3
H
− CH3OH
:B
H
H
CH3O
Ph
O+
CH3O
Ph
O


6.13.
OH
HNO3
O
HCN
OH
CN
H2SO4 đặc
CN
H3O+
COOH
LiAlH4
CH2OH

6.14.

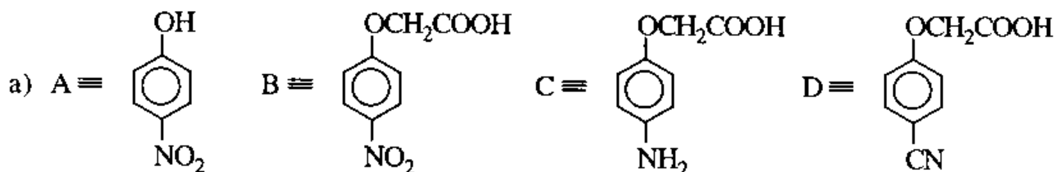


6.15.

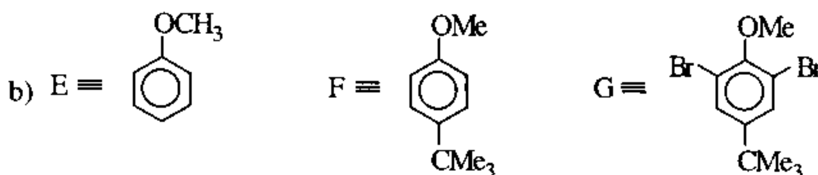


6.16.

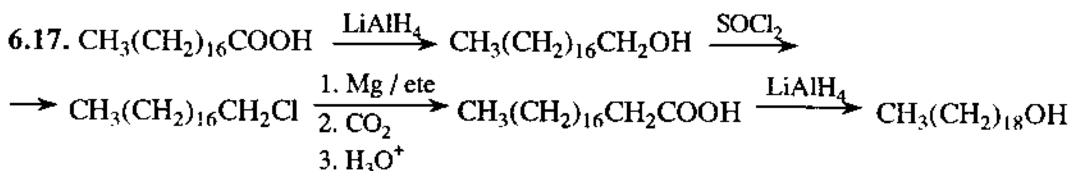
a)



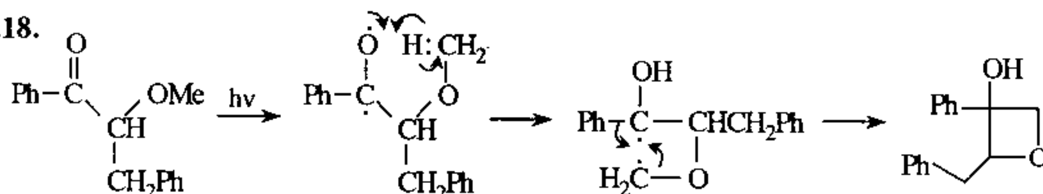
b)



6.17.

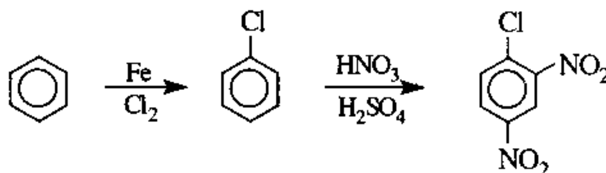


6.18.

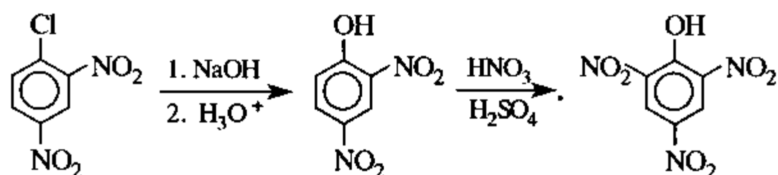


6.19. * Điều chế axit picric:

Không nitro hoá phenol vì nó sẽ bị oxi hoá:

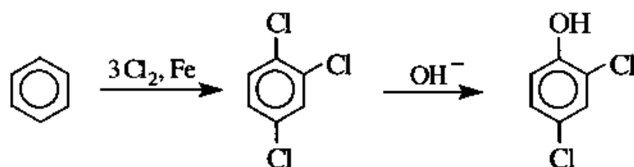


Không thể trinitro hoá clobenzen vì clo và 2 nhóm NO_2 sẽ làm vô hoạt hoá nhân thơm, nhưng 2,4-đinitrophenol có thể nitro hoá tiếp vì hai nhóm NO_2 làm vô hoạt hoá và ngăn cản sự oxi hoá:



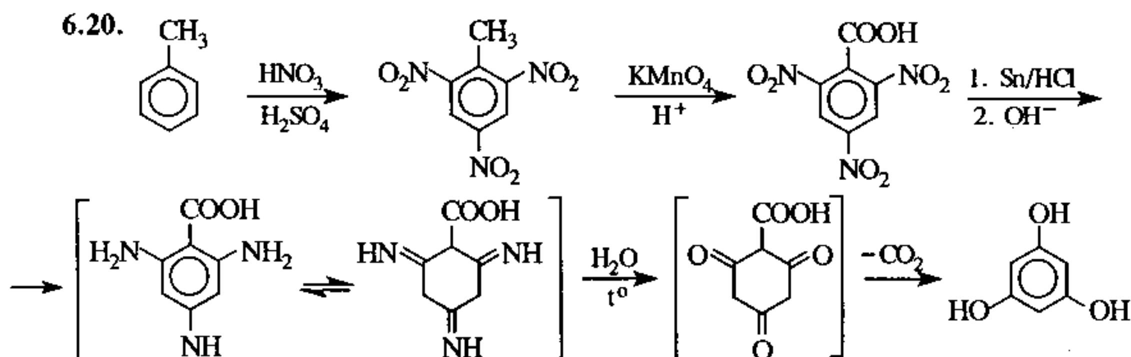
* Điều chế 2,4-điclophenol:

Không thể clo hoá phenol vì vòng bị oxi hoá bằng clo:



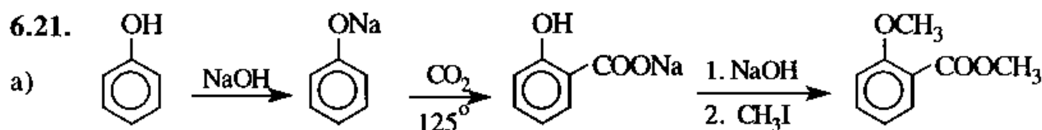
Clo bị thế ở vị trí *ortho* và *para* của hai clo kia nên được hoạt hoá.

6.20.

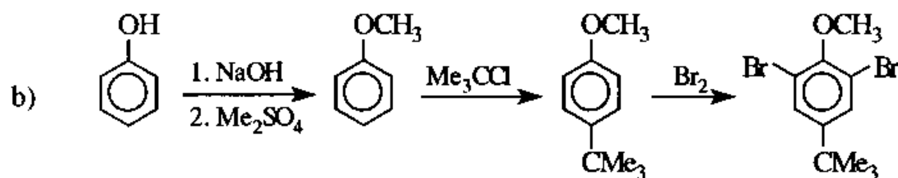


6.21.

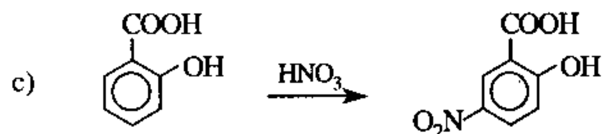
a)



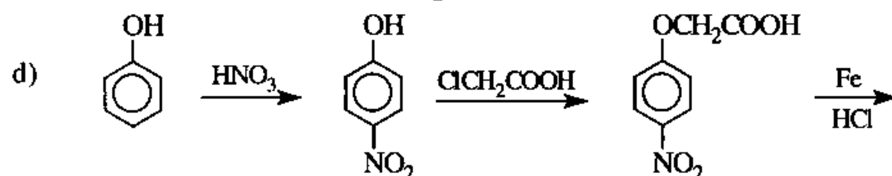
b)

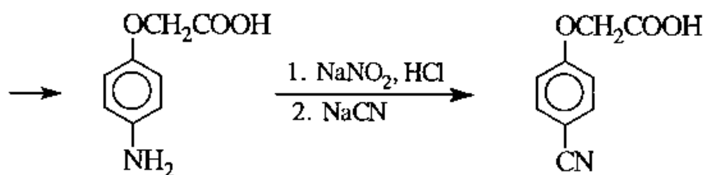


c)

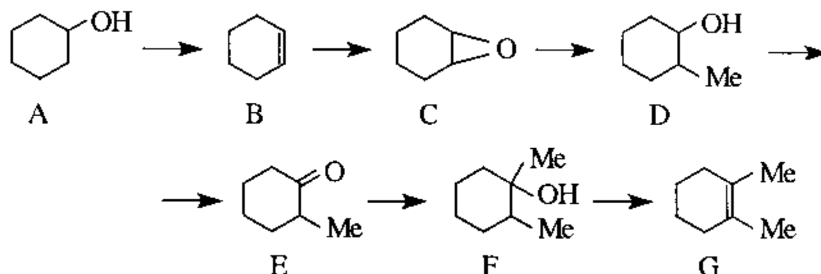


d)

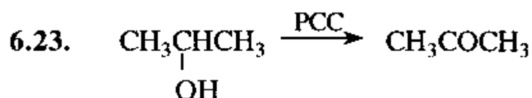


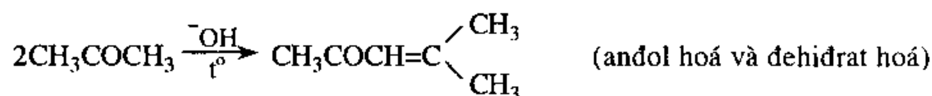


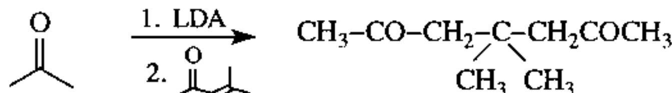
6.22. Vì B ozon hoá rồi thuỷ phân cho điandehit nên B là xiclohexen. Vậy:



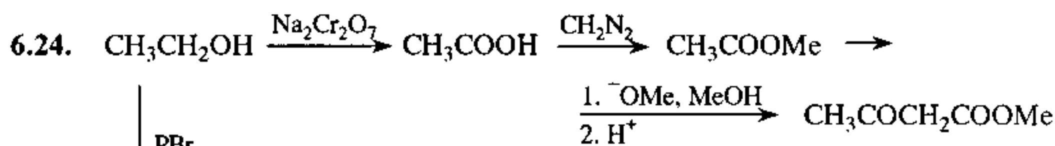
6.23.

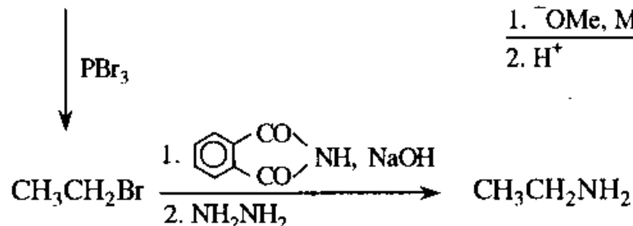


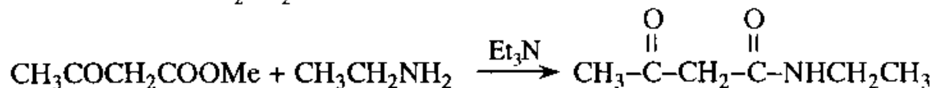




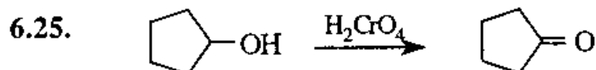
6.24.

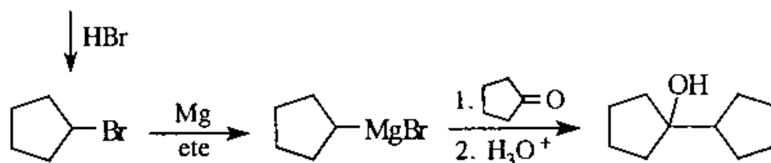




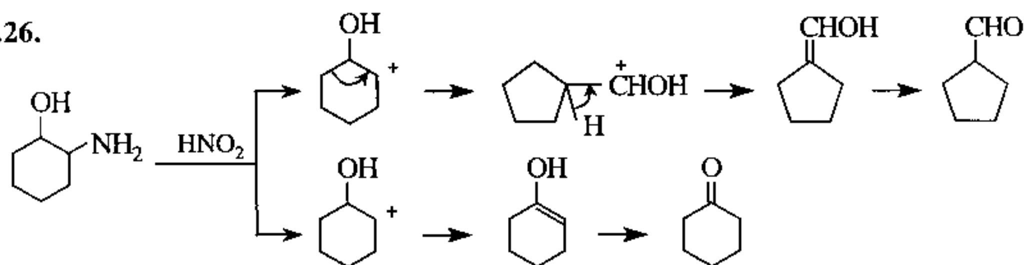


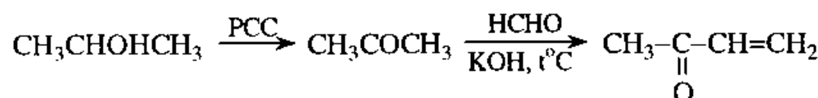
6.25.



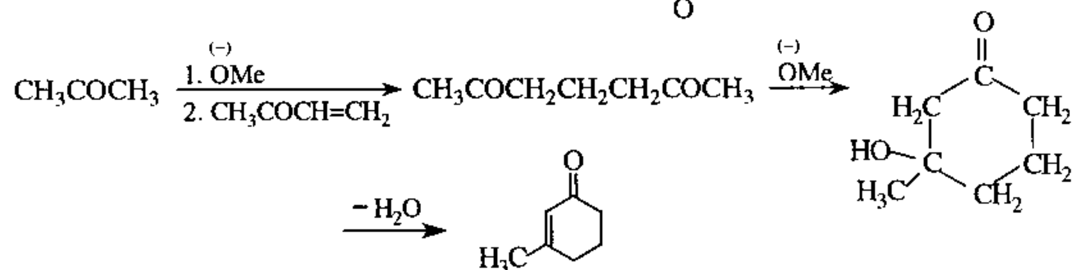


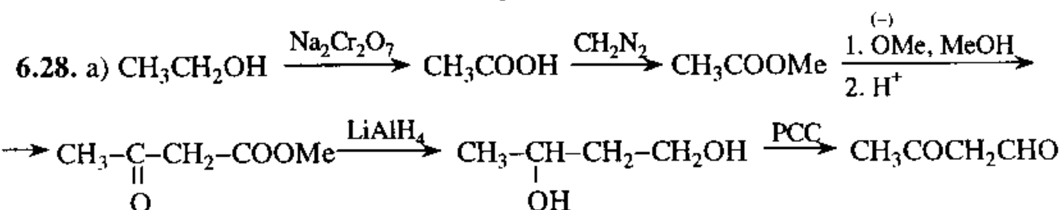
6.26.

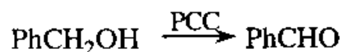


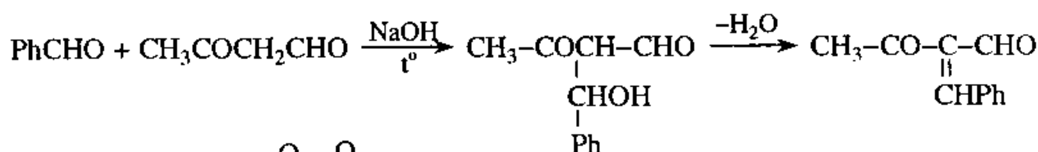


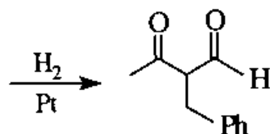
$CH_3CHOHCH_3 \xrightarrow{PCC} CH_3COCH_3 \xrightarrow[KOH,\ t^oC]{HCHO} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=CH_2$



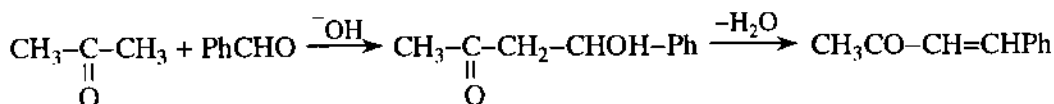


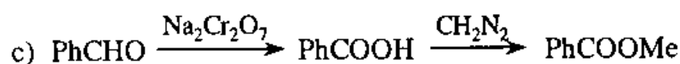


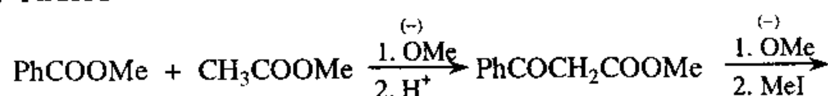


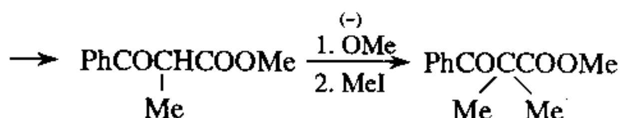


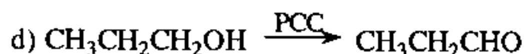
b) Từ sản phẩm oxi hoá ở trên, ta có:

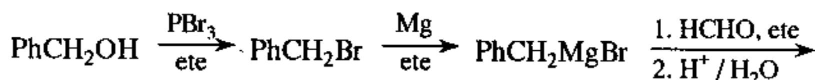


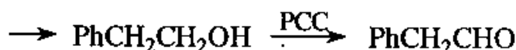


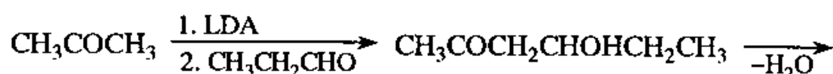


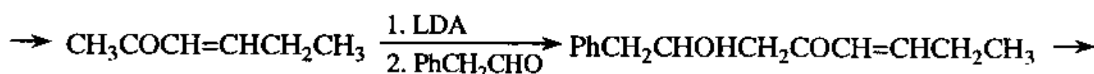


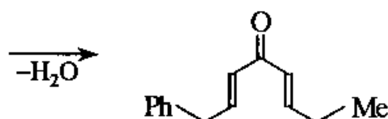




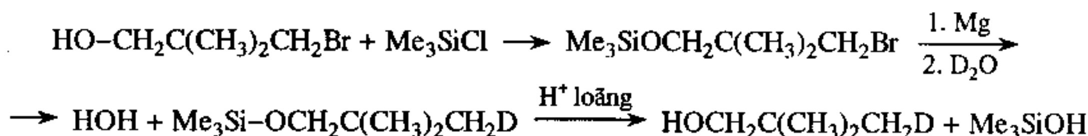




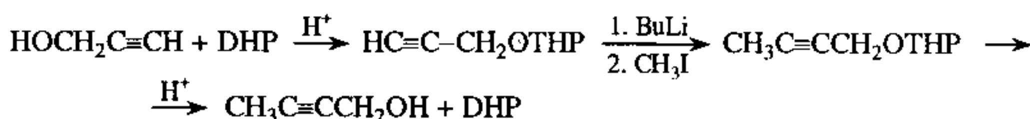




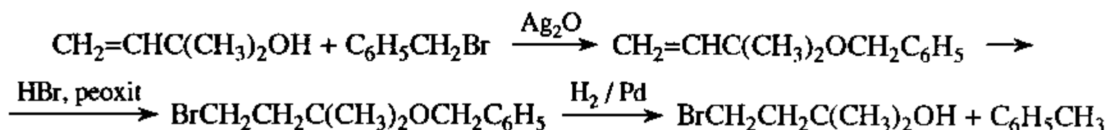
6.29. a) ROTHP không thể dùng vì ancol có thể hoàn lại dưới điều kiện axit. Benzyl hoá cũng không hiệu quả vì Ag_2O có thể phản ứng với nhóm Br của tác nhân để cho OH. Chỉ có silyl hoá là cho hiệu suất tốt:



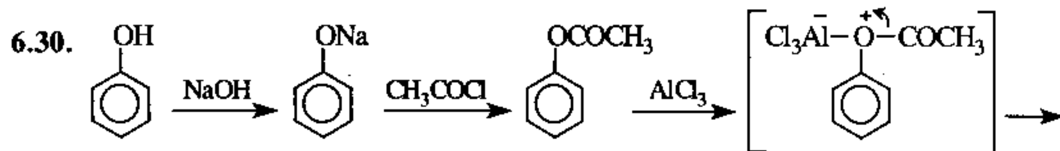
b) Benzyl hoá không dùng được vì khi hiđro hoá xúc tác sẽ tác động vào nối ba. Sự hình thành ROTHP là có hiệu quả (mặc dầu silyl hoá cũng có thể dùng được).



c) Có thể dùng benzyl hoá. Phải bảo vệ OH vì nó sẽ nhanh chóng chuyển thành Br (đó là OH alylic) khi thêm HBr, peoxit:



6.30.

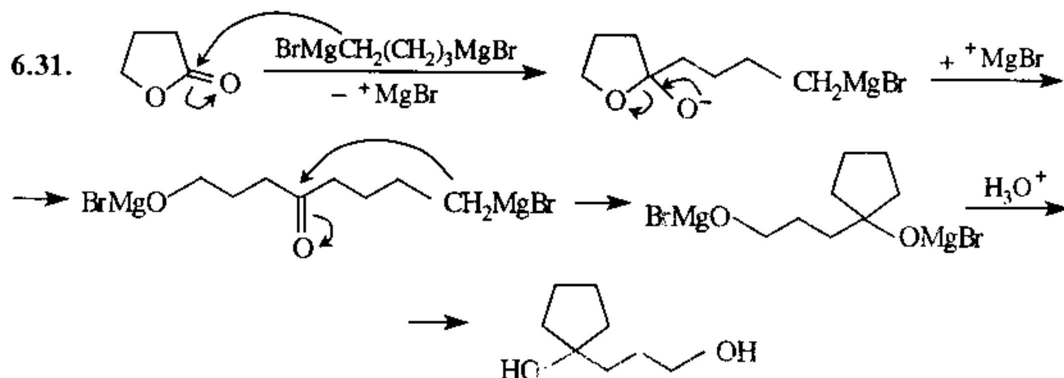


→ $OA\bar{l}Cl_3$ (benzene ring) + $\overset{+}{C}(=O)-CH_3$ $\xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ S_E}$ (o-hydroxyphenyl) $C(=O)-CH_3$ **A** + (p-OH) $COCH_3$

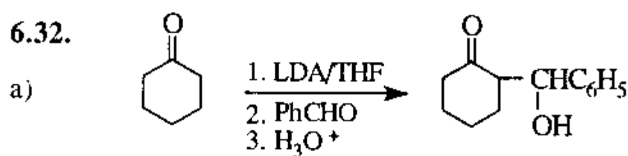
$CH_3(CH_3)C(-OH)-CH=CH_2$ + BF_3 → $CH_3(CH_3)C-CH=CH_2$ ($^{+}O-H$, $^{-}BF_3$) + HO–C$_6$H$_4$–COCH$_3$ → (OH, $CH_2-CH=C(CH_3)_2$, $COCH_3$) **C**

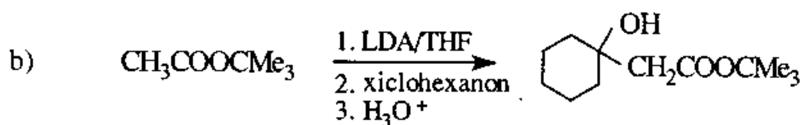
$\xrightarrow[DMF]{NaOH}$ (O^-, prenyl, $COCH_3$) + $(CH_3)_2C(Cl)-C\equiv CH$ → ($O-CMe_2-C\equiv CH$, prenyl, $COCH_3$) **D** $\xrightarrow[Pt\ Lindla]{H_2}$

(E: $O-C(CH_3)_2-CH=CH_2$, prenyl, $COCH_3$) **E** $\xrightarrow[\text{chuyển vị Claisen}]{200\,^{\circ}C}$ [$CH_3(CH_3)C=CH-CH_2$, H, O, $COCH_3$] → (OH, two prenyl, $COCH_3$) **F**

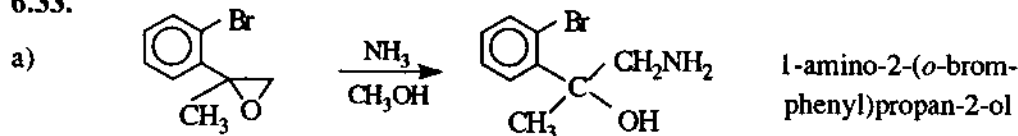


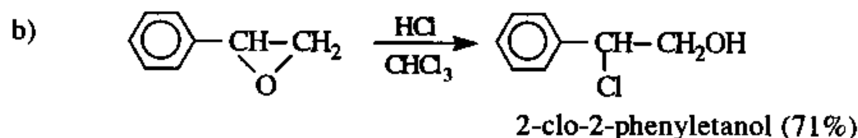
6.32.



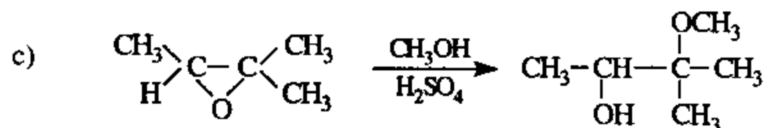


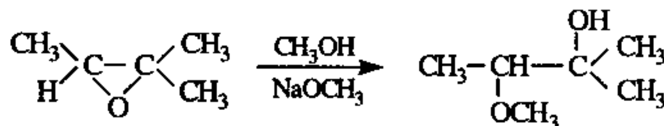
6.33.

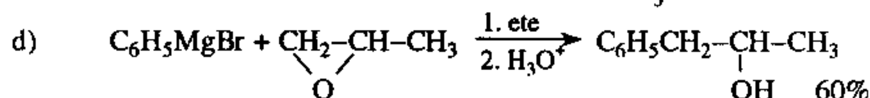
a) 

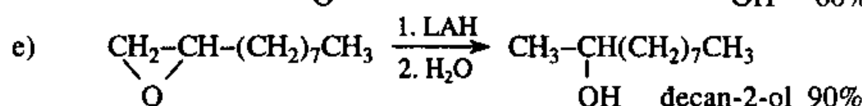
b) 

2-clo-2-phenyletanol (71%)

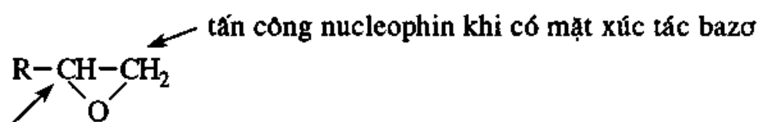
c) 



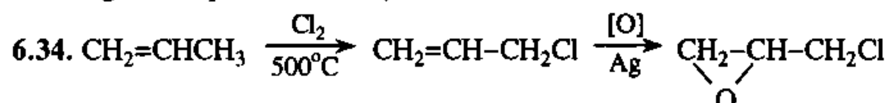
d) 

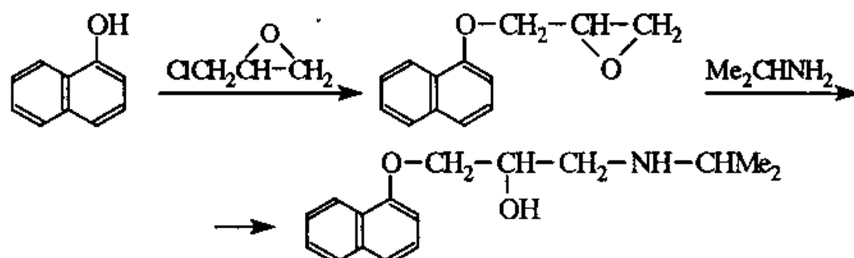
e) 

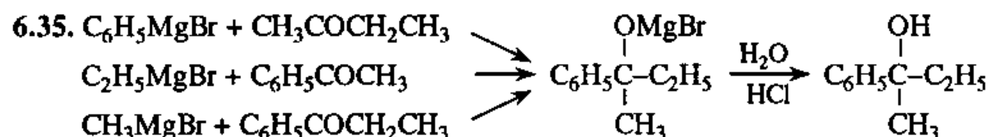
Chú ý: Phản ứng mở vòng epoxit phụ thuộc nhiều vào môi trường, cụ thể là sự tấn công nucleophin khi có mặt xúc tác axit sẽ vào phía cacbon được thế nhiều hơn, khi có mặt xúc tác bazơ thì vào phía ít bị thế hơn:



tấn công nucleophin khi có mặt xúc tác axit

6.34. 



6.35. 

6.36.

Xiclohexanol (OH) + phenol (OH)

hoà tan trong ete

↓ NaOH 0,1M

Lớp ete chứa xiclohexanol → Cất loại ete → xiclohexanol (OH)

Lớp nước chứa natri phenolat → Axit hoá bằng HCl 0,1M → phenol (OH)

6.37.

a) 1-(hydroxymetyl)xiclohexanol (OH, CH_2OH) $\xrightarrow{HIO_4}$ xiclohexanon (=O) $\xrightarrow[CH_3OH]{NaBH_4}$ xiclohexanol (OH)

b) 1-phenylxiclohexanol (OH, Ph) $\xrightarrow[t^o]{H_2SO_4}$ 1-phenylxiclohexen (Ph) $\xrightarrow[OsO_4,\ OH^-]{Me_3COOH,\ Me_3COH}$ 1-phenylxiclohexan-1,2-diol (OH, Ph, OH)

6.38.

a) $C_6H_5COOCH_3 \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ LAH} C_6H_5CH_2OH + CH_3OH$; $CH_3OH \xrightarrow{Na} CH_3ONa$

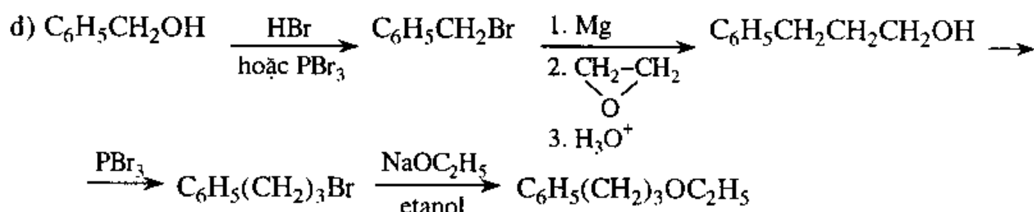
$C_6H_5CH_2OH \xrightarrow[\text{hoặc } PBr_3]{HBr} C_6H_5CH_2Br \xrightarrow{CH_3ONa} C_6H_5CH_2OCH_3$

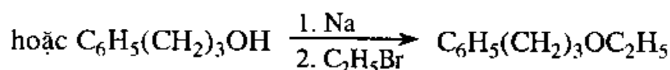
b) xiclohexanol (OH) $\xrightarrow[H_2SO_4,\ H_2O]{K_2Cr_2O_7}$ xiclohexanon (=O)

C_6H_5Br (Br) $\xrightarrow[3.\ H_3O^+]{1.\ Mg;\ 2.\ \text{xiclohexanon}}$ 1-phenylxiclohexanol (C_6H_5, OH) $\xrightarrow[t^o]{H^+}$ 1-phenylxiclohexen (C_6H_5) $\xrightarrow{CH_3CO_3H}$ epoxit (Ph, O)

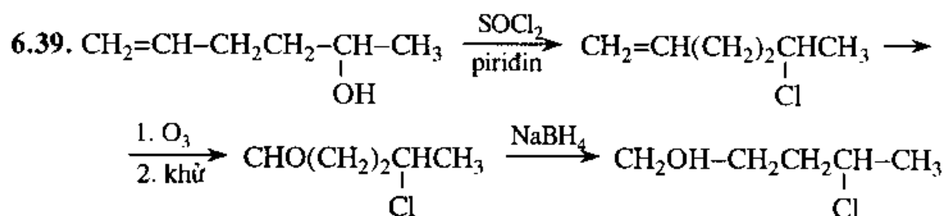
c) $CH_3\text{–}CH(OH)\text{–}CH_3 \xrightarrow[t^o]{H_2SO_4} CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{CH_3CO_3H} CH_3\text{–}\underset{\diagdown O \diagup}{CH\text{–}CH_2} \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ C_6H_5MgBr}$

$\longrightarrow CH_3\text{–}CH(OH)\text{–}CH_2\text{–}C_6H_5$

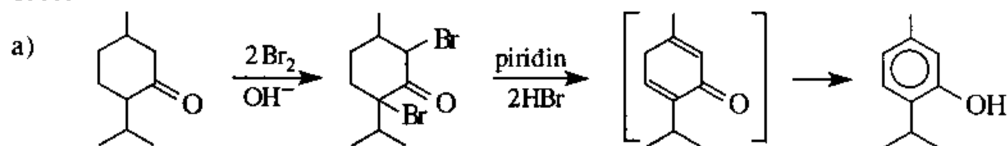


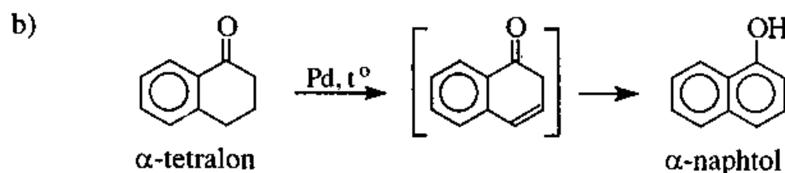


hoặc $C_6H_5(CH_2)_3OH \xrightarrow[2.\ C_2H_5Br]{1.\ Na} C_6H_5(CH_2)_3OC_2H_5$

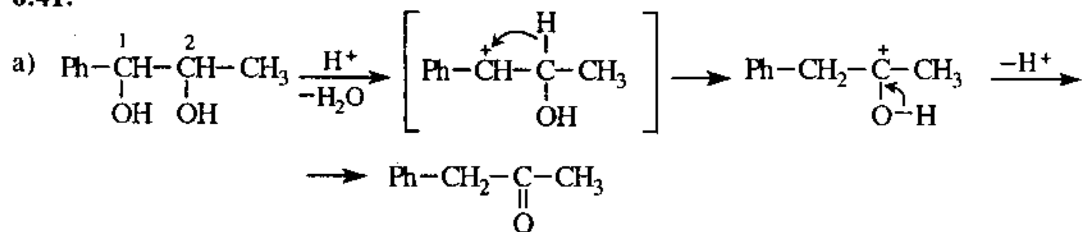


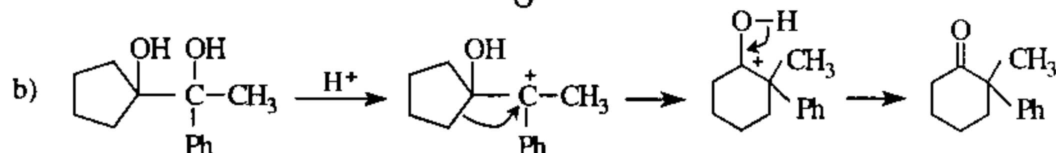
6.40.



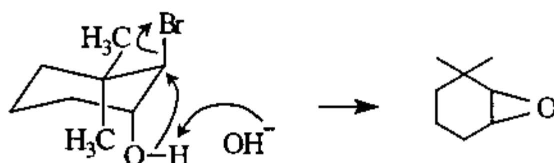


6.41.

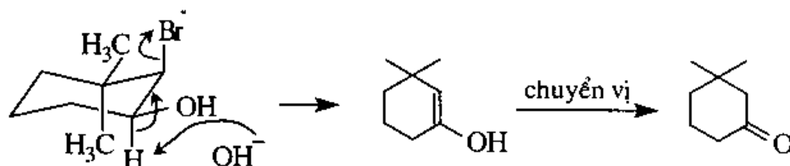




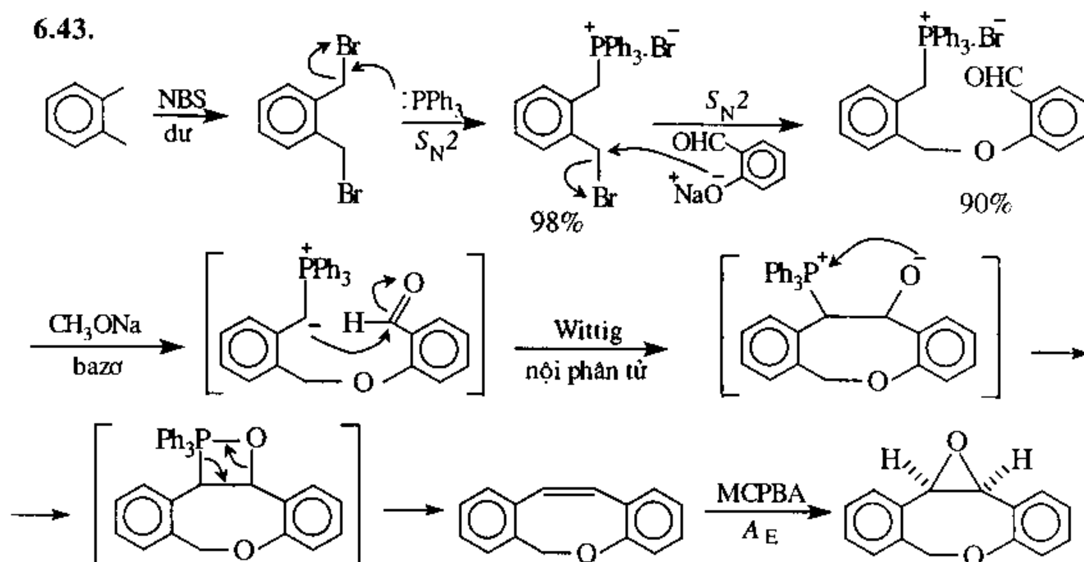
6.42. *trans*-bromancol không bị tách HBr mà có phản ứng thế S_N2 nội phân tử:



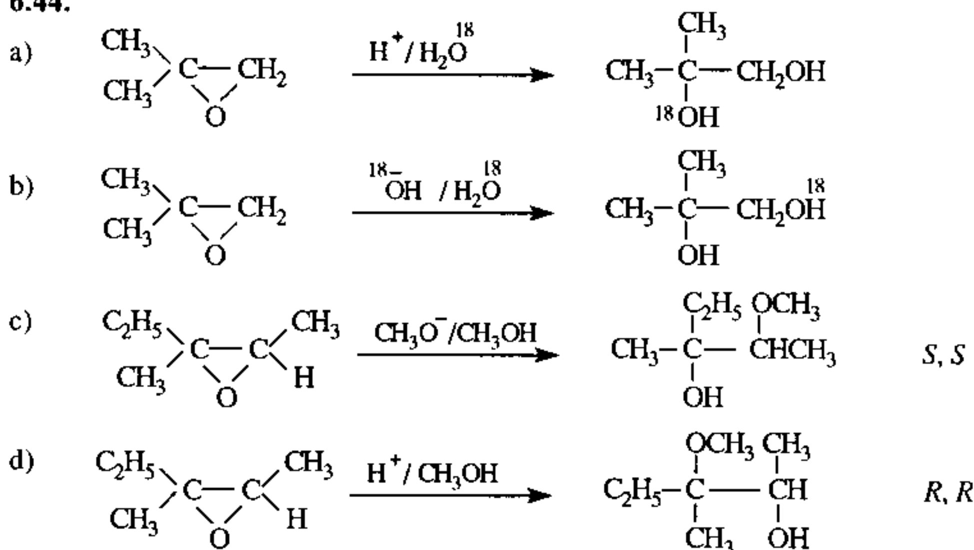
cis-bromancol tách loại HBr tạo enol không bền chuyển thành xeton có vân hấp thụ ở 1710 cm^{-1}:



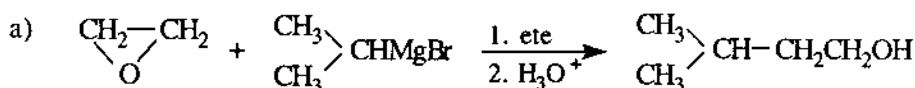
6.43.

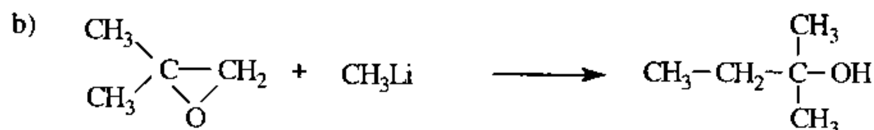


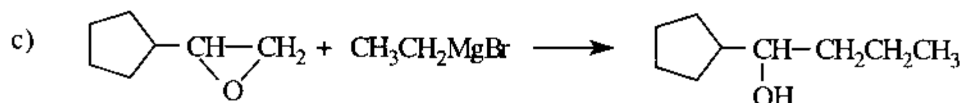
6.44.



6.45.



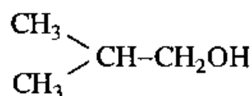




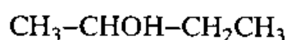
6.46. Bốn đồng phân của ancol $C_4H_{10}O$ là:



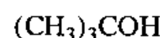
ancol bậc 1



ancol bậc 1



ancol bậc 2



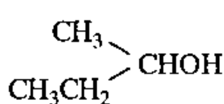
ancol bậc 3

A, B là ancol bậc 1 vì khi oxi hoá cho axit, qua anđehit trung gian.

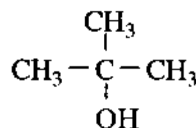
C là ancol bậc hai vì khi oxi hoá được xeton.

D là ancol bậc 3 không bị oxi hoá.

Vậy:



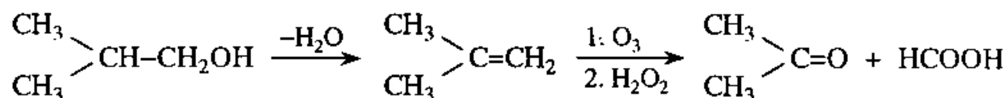
C



D

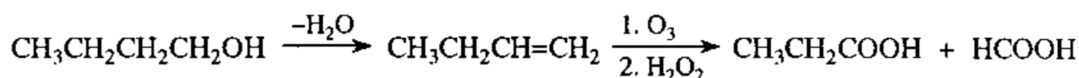
Loại nước ancol sẽ thu được anken, ozon hoá rồi phân huỷ sẽ được xeton hoặc anđehit, trong môi trường oxi hoá anđehit chuyển thành axit.

A cho xeton, nghĩa là:



Vậy A là 2-metylpropan-1-ol.

Và B:



Vậy B là butan-1-ol.

Chương 7. ANĐEHIT – XETON

I. BÀI TẬP

7.1. Hãy gọi tên các ankin cần thiết để điều chế các xeton dưới đây với hiệu suất tốt nhất:

a) metyl isopropyl xeton.

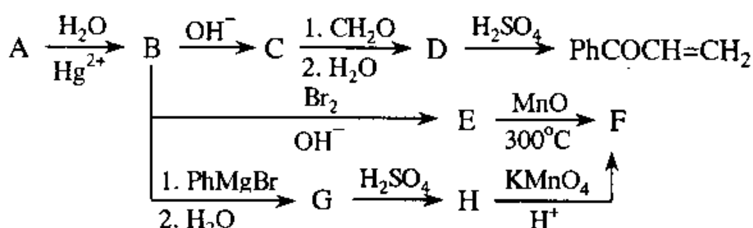
b) hexan-3-on.

c) xiclopentyl xiclopentylmetyl xeton.

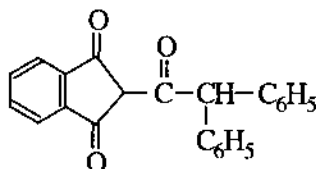
7.2. Từ xiclohexanon và anđehit β-brompropionic hãy điều chế: OH CH_2CH_2CHO

7.3. Từ 3-fomylxiclohexanon và CH_3MgBr hãy viết phương trình điều chế 3-fomyl-1-metylxiclohexan-1-ol.

7.4. Thực hiện dãy chuyển hoá sau:



7.5. Từ 1,1-điphenylaxeton và đimetylbenzen-1,2-đicacboxylat, hãy điều chế điphenađion:

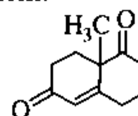


7.6. Hãy cho biết công thức cấu trúc của phenylbutazon $C_{19}H_{20}N_2O_2$ được điều chế từ đietylbutylmalonat và 1,2-điphenylhiđrazin.

7.7. Hợp chất A phản ứng với PCl_3 cho B, khử hoá B bằng H_2, Pd nhận được benzanđehit. Mặt khác cho B tương tác với NH_3 được C, xử lí C với Br_2 trong môi trường kiềm được D. Từ B có thể nhận được E bằng cách cho phản ứng với benzen và xúc tác $AlCl_3$. E chuyển thành F khi xử lí với hiđroxylamin, trong môi trường axit F sẽ chuyển thành G. Viết công thức cấu trúc các hợp chất từ A đến G.

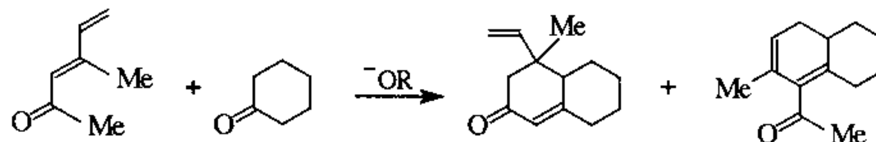
7.8. Hãy cho biết sản phẩm phản ứng của hepta-2,5-đion với kiềm.

7.9. Từ xiclohexa-1,3-đion và các hợp chất ≤ 4C hãy tổng hợp



7.10. Hãy tổng hợp 3-etylpentan-2-on từ axit axetic và metanol.

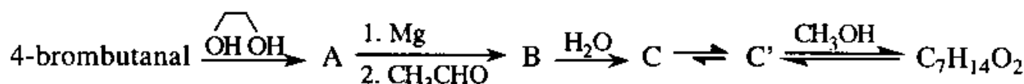
7.11. Dùng mũi tên chỉ rõ sự hình thành các sản phẩm của phản ứng sau:



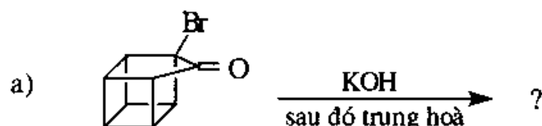
7.12. Từ xiclohexanon hãy điều chế xiclohexan-1,3-đion.

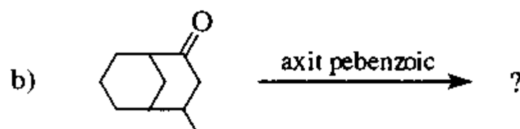
7.13. Từ propanon hãy tổng hợp metylisobutylxeton.

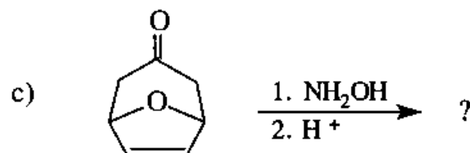
7.14. Thực hiện dãy chuyển hoá sau:



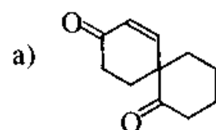
7.15. Hoàn thành các phản ứng sau:

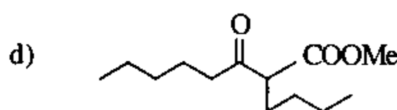
a) 

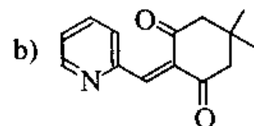
b) 

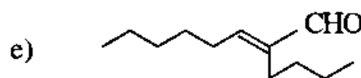
c) 

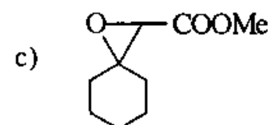
7.16. Các sản phẩm dưới đây được điều chế bằng phản ứng ngưng tụ với sự tham gia của cacbanion. Hãy cho biết các chất đầu dùng để điều chế và cơ chế của phản ứng.

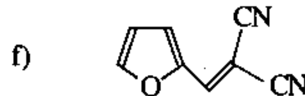
a) 

d) 

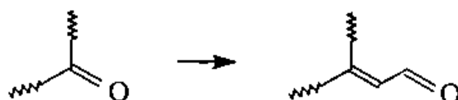
b) 

e) 

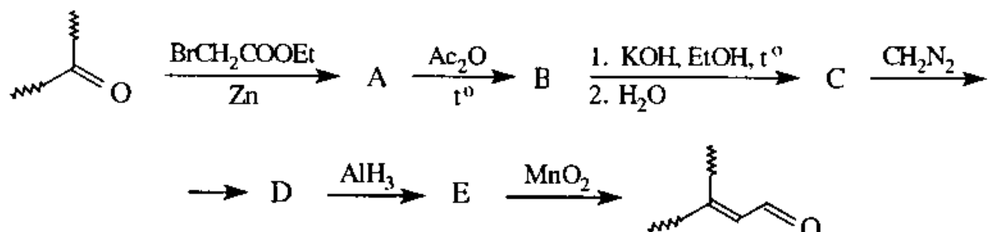
c) 

f) 

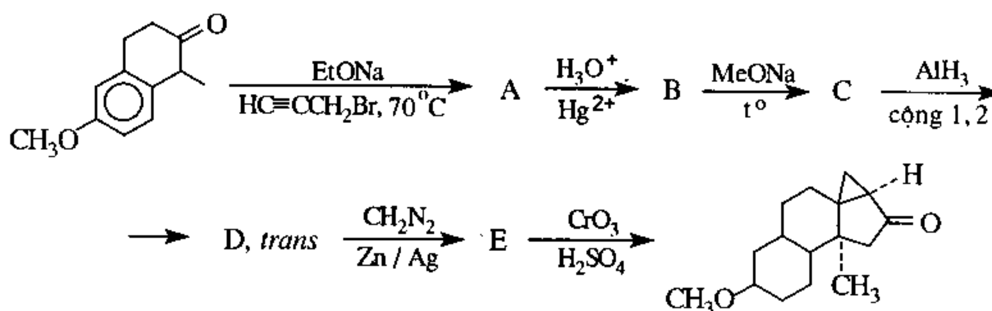
7.17. Để chuyển một xeton thành xeton α, β chưa no có nhiều hơn 2C, người ta phải tiến hành qua 6 giai đoạn. Thí dụ:



Dưới đây là sơ đồ điều chế. Hãy xác định công thức cấu tạo của các sản phẩm trung gian.



7.18. Hãy thực hiện dãy chuyển hoá sau:



7.19. Đun nóng stiren ở 130°C khi có mặt etyl điazoaxetat sẽ thu được hợp chất A. Xà phòng hoá A bằng NaOH và thuỷ phân trong môi trường axit cho B.

Tác dụng của thionyl clorua lên B được C, hợp chất này sẽ vòng hoá thành dẫn xuất D $C_{10}H_8O$ dưới tác dụng của $AlCl_3$ ở 0°C. Xử lí D bằng Li trong NH_3 lỏng rồi thêm vào đó một ít ancol *t*-butylic sẽ được tetralon. Hãy giải thích quá trình trên.

Hãy tổng hợp tetralon bằng phương pháp khác.

7.20. Bằng các hoá chất tuỳ ý chọn hãy:

a) Chuyển propanal thành propanon.

b) 2-metylxiclohexanon thành nonan-2,7-đion.

c) 2-fomylxiclohexanon thành 2-xianxiclohexanon.

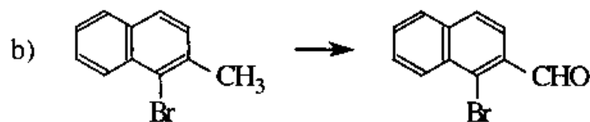
7.21. Từ etyl axetoaxetat và xiclohept-2-en-1-on hãy điều chế 3-(2-oxopropyl) xicloheptan-1-on.

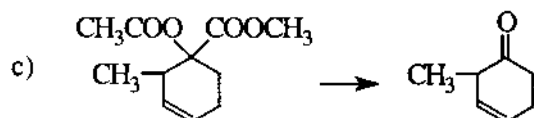
7.22. Khử hoá hợp chất bixiclo [4.3.0] non-3-en-8-on theo phương pháp Wolff - Kishner (hiđrazin, KOH, etylenglicol, 130°C) người ta nhận được A. Xử lí A với axit

m-clopebenzoic thu được B, hợp chất này bị khử bằng LAH cho C. Oxi hoá C bằng axit cromic được D ($C_9H_{14}O$). Hãy xác định công thức cấu trúc của các hợp chất A, B, C, D.

7.23. Viết sơ đồ phản ứng thực hiện các quá trình sau:

a) Xiclopentadien ⟶ xiclopent-2-en-1-on.

b) 

c) 

7.24. a) Từ xiclođecan-1,6-đion hãy viết sơ đồ điều chế bixiclo [5.3.0] đex-7-en-2-on.

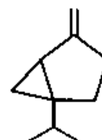
b) Từ 2-metylxiclohexan-1,3-đion và metyl vinyl xeton hãy điều chế 4^4-9-metyloctalin-3,8-đion.

7.25. Viết công thức cấu trúc của ion enolat từ các hợp chất β-đicacbonyl. Mỗi ion viết 3 dạng cộng hưởng:

a) 2-metylxiclopentan-1,3-đion.

b) 1-phenylbutan-1,3-đion.

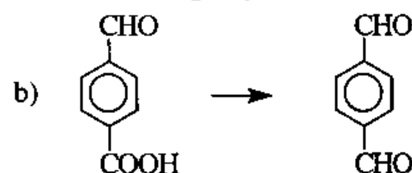
c) 2-fomylxiclohexanon.

7.26. Từ 6-metylheptan-2,5-đion, viết sơ đồ điều chế sabinen 

7.27. Hãy tổng hợp octan-4-on từ hex-1-en-3-on và hept-1-en-3-on.

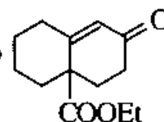
7.28. Thực hiện các chuyển hoá sau:

a) $PhCOCH_2CH_3 \longrightarrow PhC{\equiv}CCH_3$

b) 

c) Xiclohexanon ⟶ $CHO(CH_2)_4CHO$

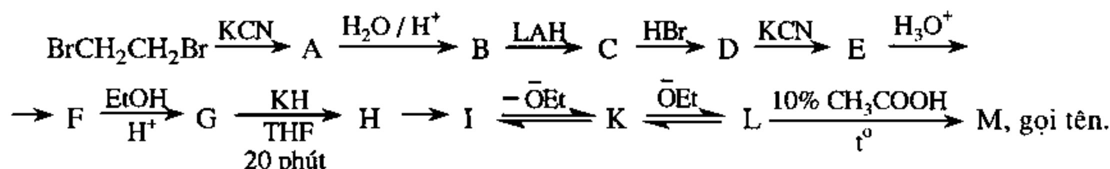
7.29. Hãy giải thích vì sao khi cho axetophenon phản ứng với điazometan ta chỉ nhận được benzyl metyl xeton?

7.30. Từ etyl 2-oxoxiclohexan cacboxylat và but-3-en-2-on hãy tổng hợp 

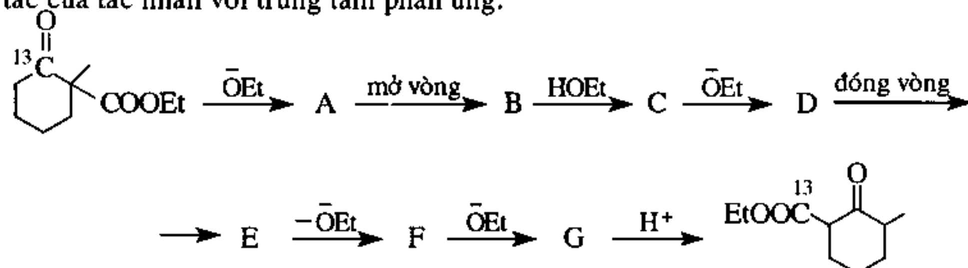
7.31. Hãy tổng hợp 3-metylhex-5-en-2-on từ etylaxetat.

7.32. Làm thế nào để điều chế 4-hiđroxi-5-phenylpentan-2-on từ phenylaxetanđehit và axeton.

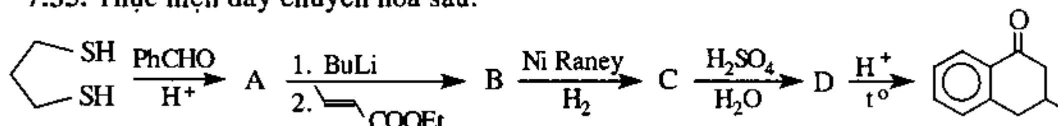
7.33. Thực hiện sơ đồ chuyển hoá sau:



7.34. Viết công thức cấu trúc của các sản phẩm trung gian và dùng mũi tên chỉ rõ sự tương tác của tác nhân với trung tâm phản ứng:



7.35. Thực hiện dãy chuyển hoá sau:



7.36. Dùng 1,3-đithian (1,3-đithiaxiclohexan) viết phương trình phản ứng tổng hợp các hợp chất:

a) Metylphenyl xeton.

b) 2-hiđroxibutanal.

c) Đibenzylxeton.

7.37. Tiến hành phản ứng ngưng tụ giữa benzanđehit và metyl etyl xeton lần lượt trong môi trường axit và bazơ người ta thu được hai sản phẩm khác nhau. Viết công thức cấu tạo của các sản phẩm tạo thành. Giải thích.

7.38. Hãy cho biết sản phẩm đime hoá của metylxeten và xetoxeten.

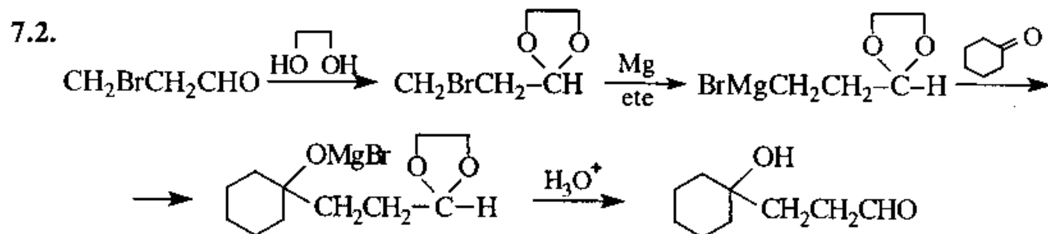
II. HƯỚNG DẪN GIẢI

7.1. a) 3-metylbut-1-in.

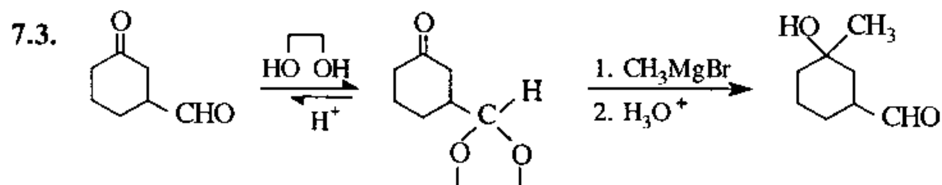
b) hex-3-in.

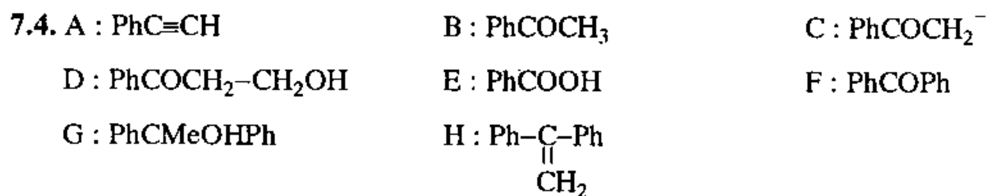
c) đixiclopentylaxetilen.

7.2.



7.3.



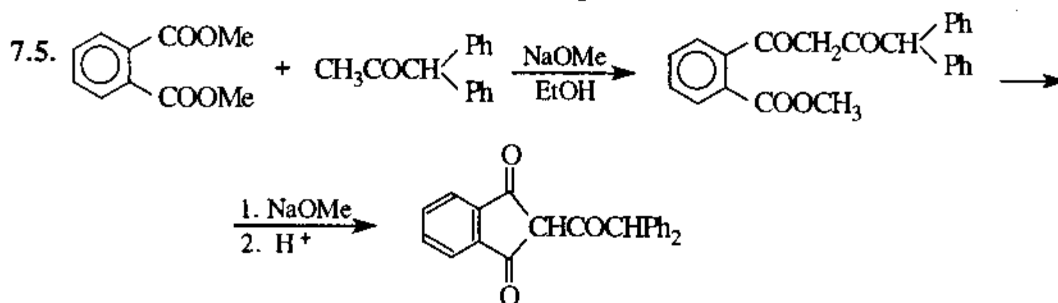


7.4. A : $PhC\equiv CH$ B : $PhCOCH_3$ C : $PhCOCH_2^-$

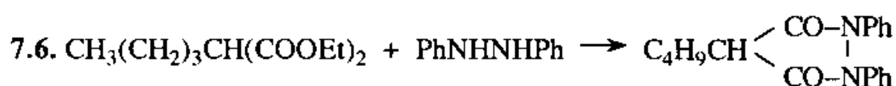
D : $PhCOCH_2-CH_2OH$ E : PhCOOH F : PhCOPh

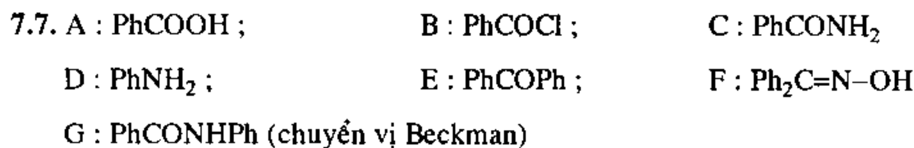
G : PhCMeOHPh H : $Ph-C(=CH_2)-Ph$

7.5.



7.6.



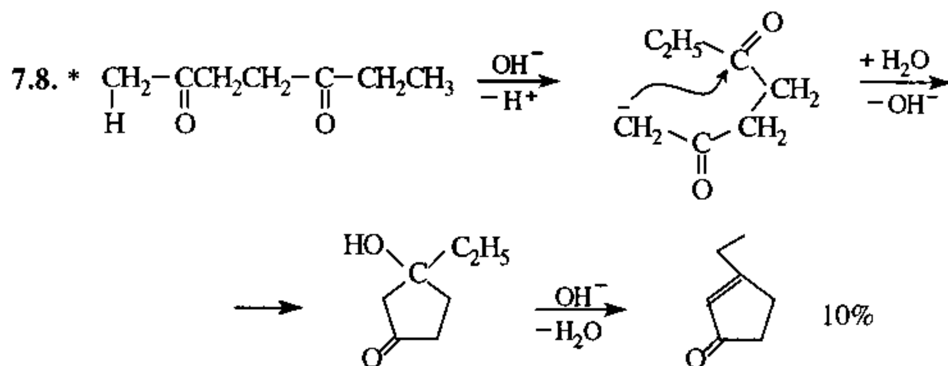


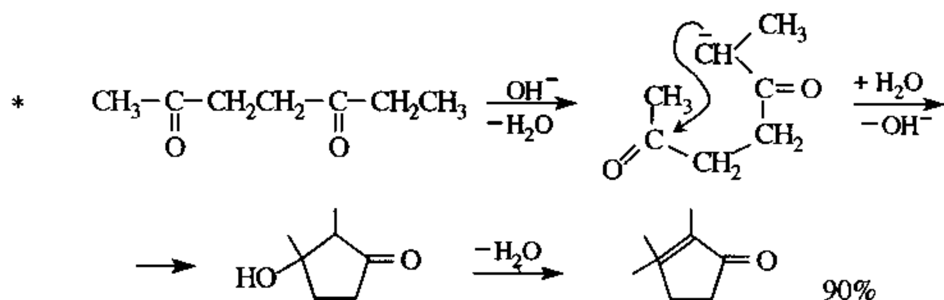
7.7. A : PhCOOH ; B : PhCOCl ; C : $PhCONH_2$

D : $PhNH_2$; E : PhCOPh ; F : $Ph_2C=N-OH$

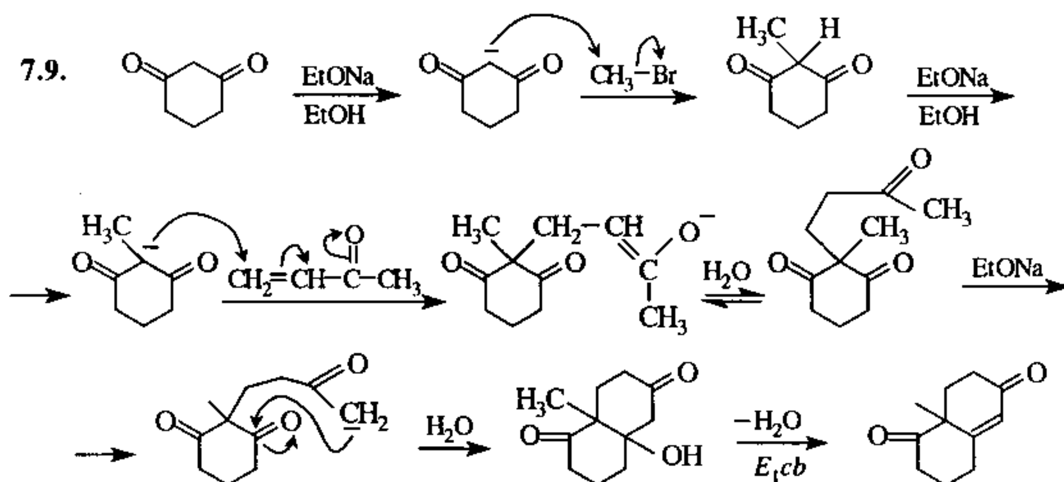
G : PhCONHPh (chuyển vị Beckman)

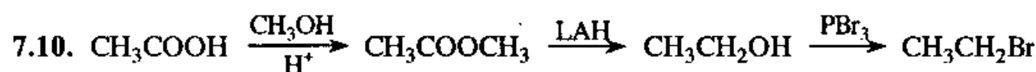
7.8. *



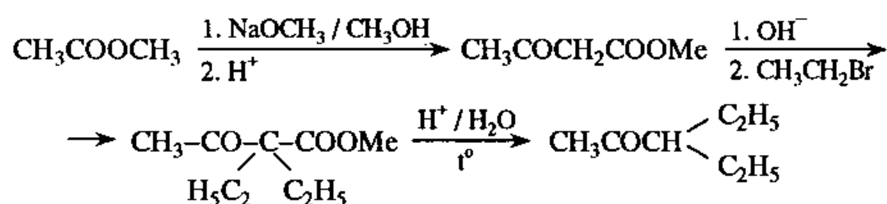


7.9.





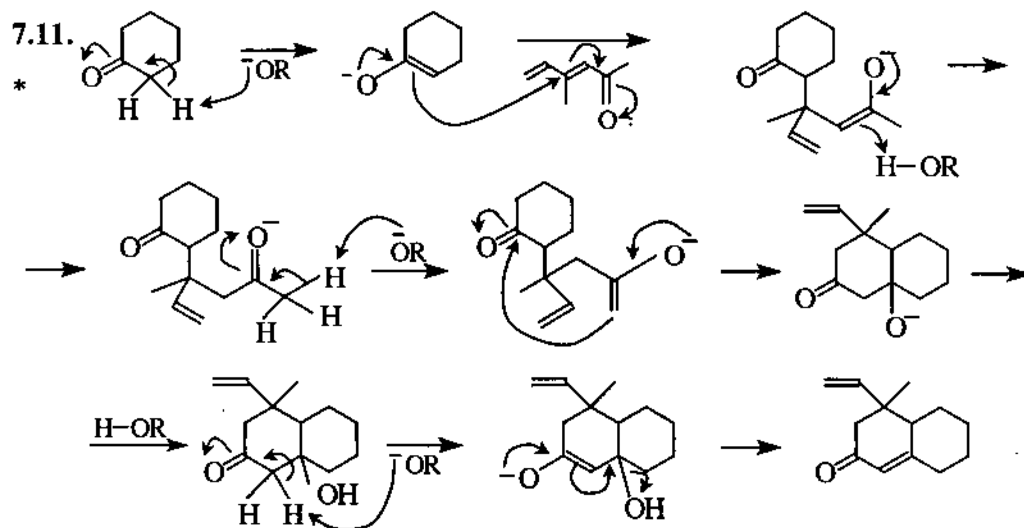
7.10. $CH_3COOH \xrightarrow[H^+]{CH_3OH} CH_3COOCH_3 \xrightarrow{LAH} CH_3CH_2OH \xrightarrow{PBr_3} CH_3CH_2Br$

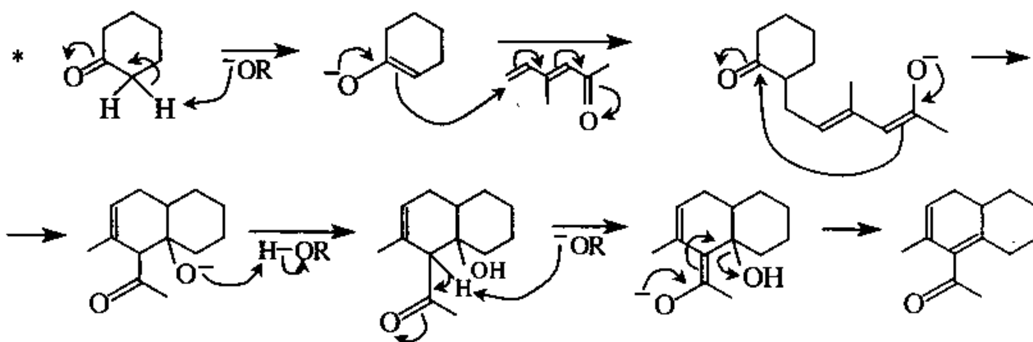


$CH_3COOCH_3 \xrightarrow[2.\ H^+]{1.\ NaOCH_3\ /\ CH_3OH} CH_3COCH_2COOMe \xrightarrow[2.\ CH_3CH_2Br]{1.\ OH^-}$

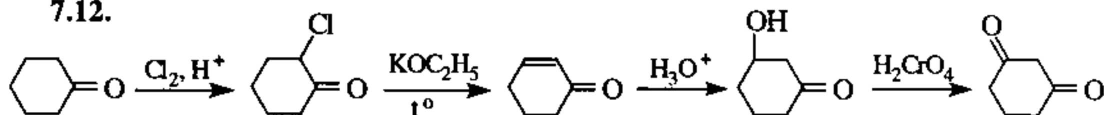
$\rightarrow CH_3-CO-C(C_2H_5)(C_2H_5)-COOMe \xrightarrow[t^o]{H^+/H_2O} CH_3COCH(C_2H_5)_2$

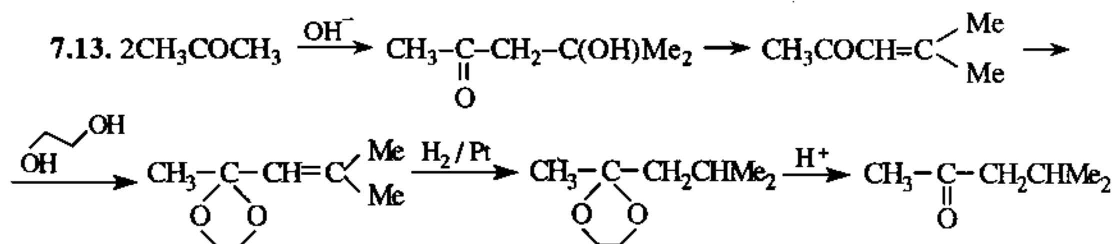
7.11.



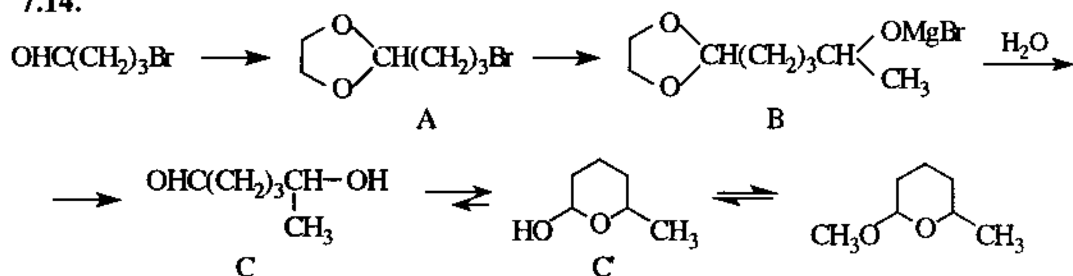

*
⁻OR
H-OR
⁻OR
OH

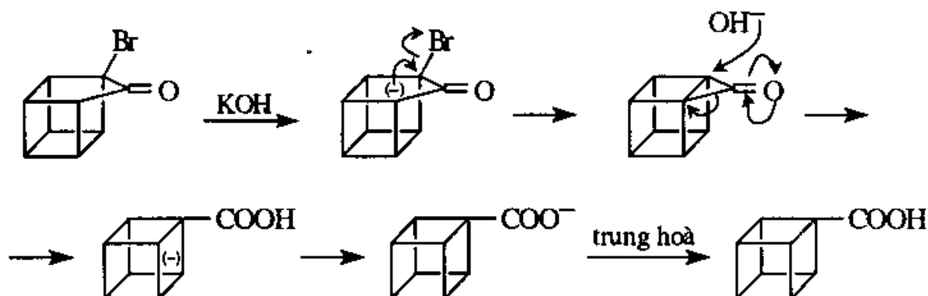
7.12.

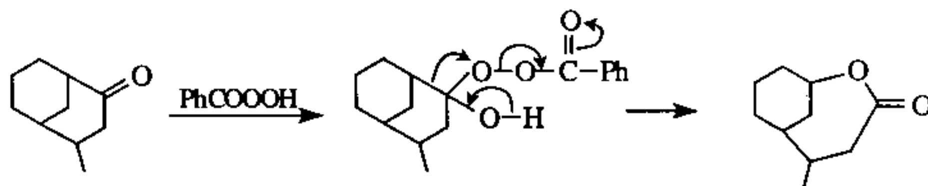

Cl₂, H⁺
KOC₂H₅
t°
H₃O⁺
H₂CrO₄


7.13. 2CH₃COCH₃
OH⁻
CH₃–C–CH₂–C(OH)Me₂
CH₃COCH=C(Me)Me
H₂ / Pt
CH₃–C–CH₂CHMe₂
H⁺

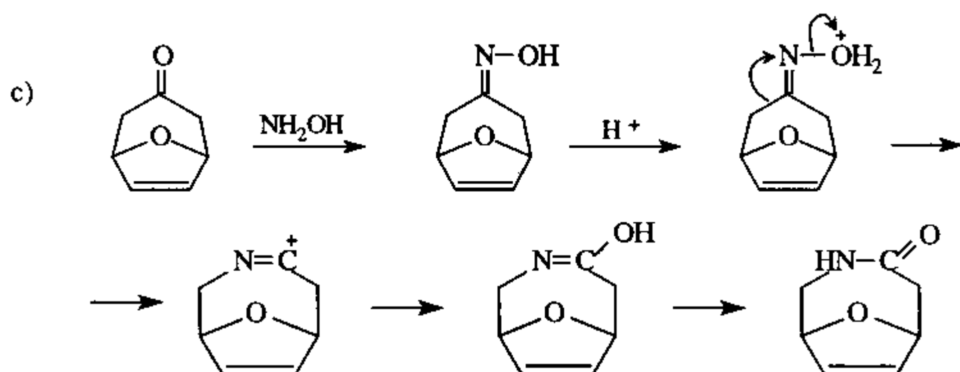
7.14.

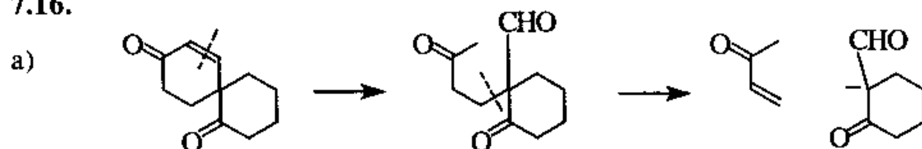

OHC(CH₂)₃Br
CH(CH₂)₃Br
A
CH(CH₂)₃CH
OMgBr
CH₃
B
H₂O
OHC(CH₂)₃CH–OH
C
C'


7.15.
Br
KOH
OH⁻
COOH
COO⁻
trung hoà


b)
PhCOOOH
C–Ph
O–H

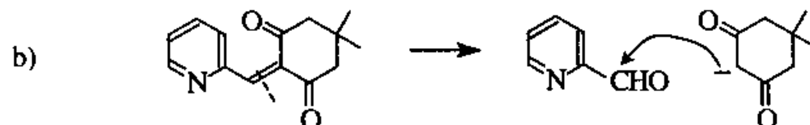
c)



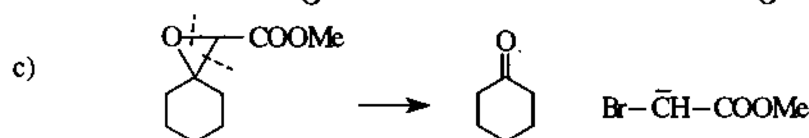


7.16.

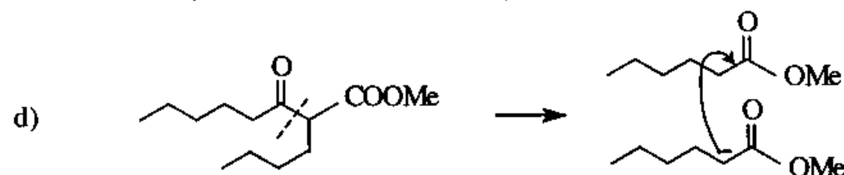
a)



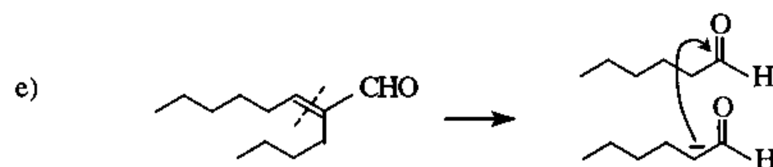
b)



c)



d)



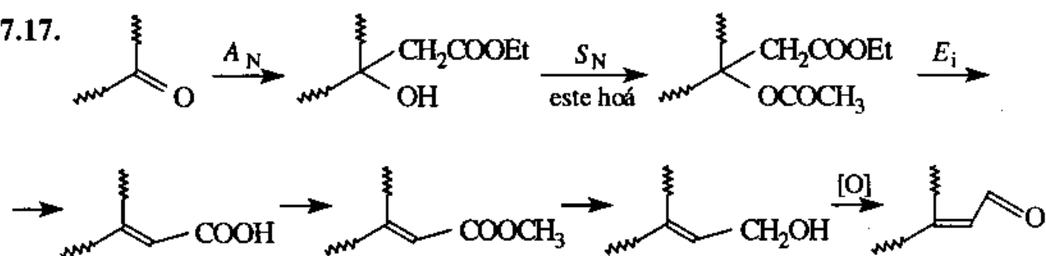
e)



f)

CN
CN
CHO
$\bar{C}$H
CN
CN

7.17.



7.18.

CH_3O (tetralon) $\xrightarrow[EtOH]{EtONa}$ Na^+ (carbanion) $\xrightarrow[S_N2]{HC\equiv CCH_2Br \text{ / C-ankyl hoá}}$ $CH_2-C\equiv CH$ (A) $\longrightarrow$

$\longrightarrow$ $CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ (B, γ-dixeton) $\xrightarrow{CH_3ONa}$ O^- $\longrightarrow$ O^-, CH_3 $\longrightarrow$

$\xrightarrow{CH_3OH}$ OH, CH_3 $\xrightarrow{-H_2O}$ C, CH_3 $\xrightarrow[\text{cộng 1, 2}]{AlH_3}$ OH, H, CH_3

D, cấu hình *trans*

$\longrightarrow$ E (H, OH, H, CH_3) $\xrightarrow[H_2SO_4]{CrO_3}$ (H, =O, CH_3)

7.19.

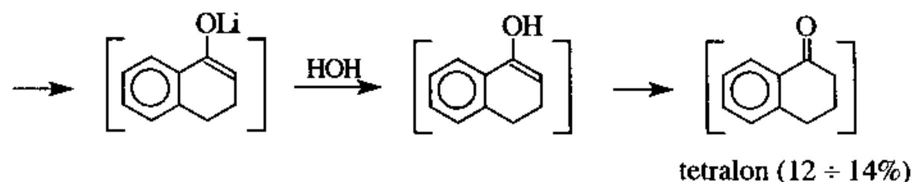
$$N\equiv\overset{+}{N}-\overset{-}{C}H-COOEt \xrightarrow[130^oC]{t^o} N_2 + :CHCOOEt \text{ (cacben)}$$

$$PhCH=CH_2 \xrightarrow{:CHCOOEt} \underset{\text{A (72\%)}}{Ph-CH-CH_2 \text{ (vòng với CH–COOEt)}} \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ NaOH / EtOH} \underset{\text{B (57\%)}}{Ph\text{–cyclopropyl–}COOH}$$

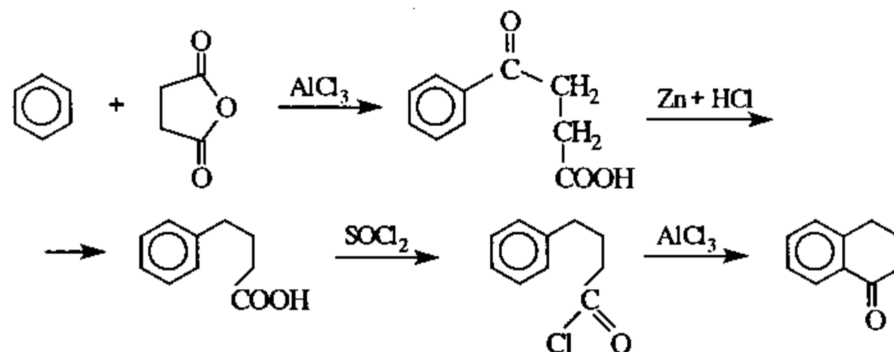
$$B \xrightarrow{SOCl_2} \underset{\text{C (96\%)}}{Ph\text{–cyclopropyl–}\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl} + SO_2 + HCl$$

(Cl–C=O) $\xrightarrow[AlCl_4^-]{AlCl_3}$ $\overset{+}{C}=O$ $\xrightarrow[\text{nội phân tử}]{S_E}$ D (61%) (O, H, H)

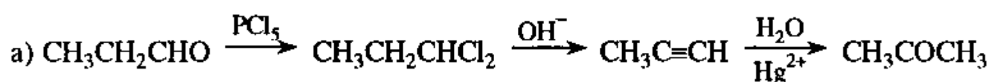
(O) $\xrightarrow[NH_3 \text{ lỏng}]{Li}$ $\overset{-}{O}Li^+$ $\longrightarrow$ $\overset{-}{O}Li^+$, H $\xrightarrow[t\text{-BuOH}]{Li / NH_3 \text{ lỏng}}$

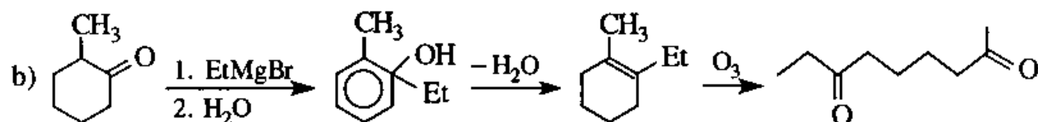


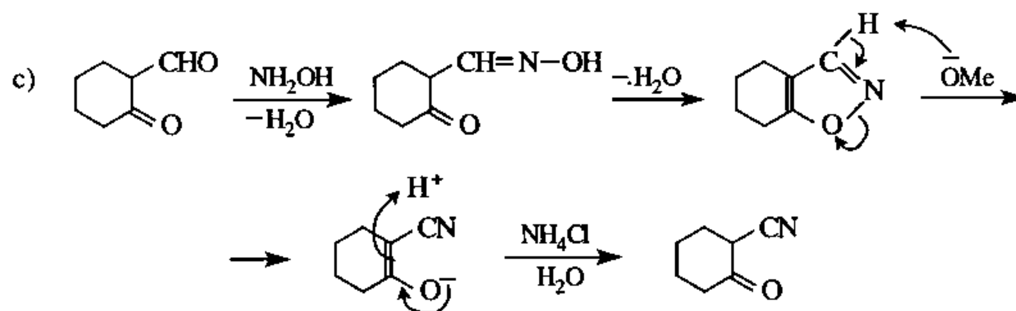
Tổng hợp bằng cách khác:

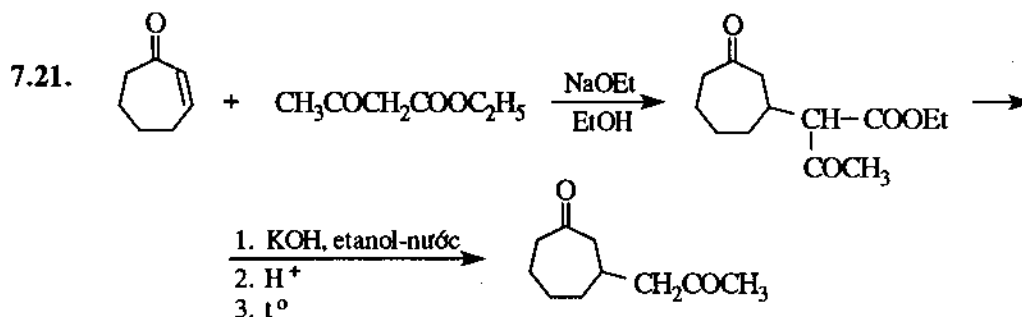


7.20.

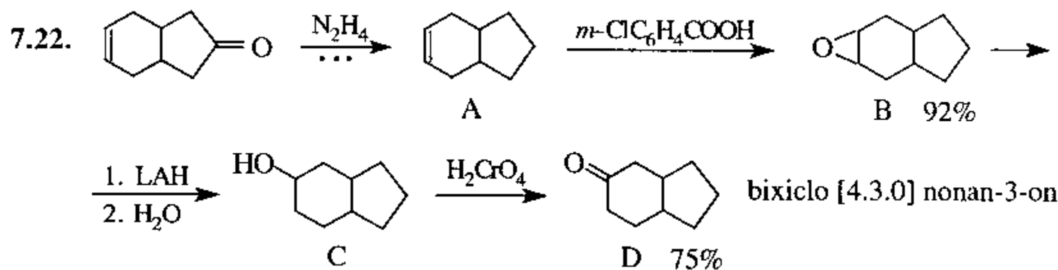


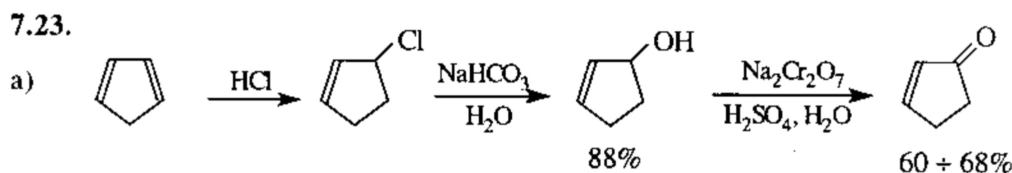






7.22.

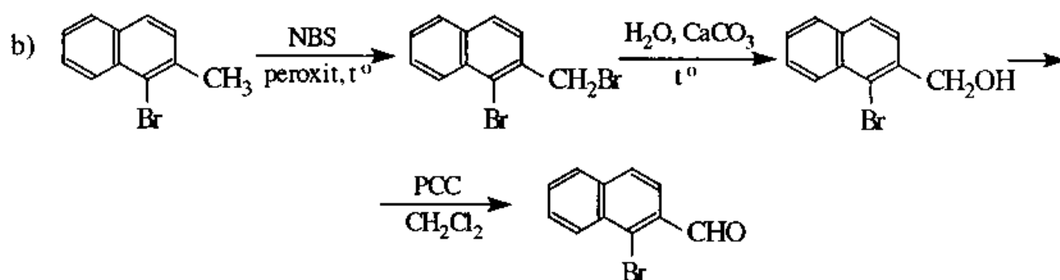


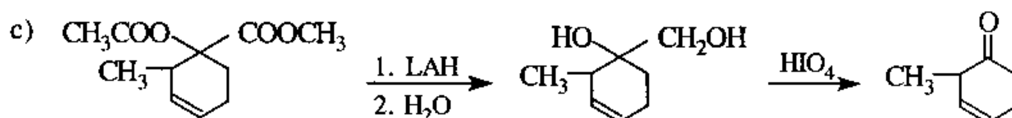


7.23.

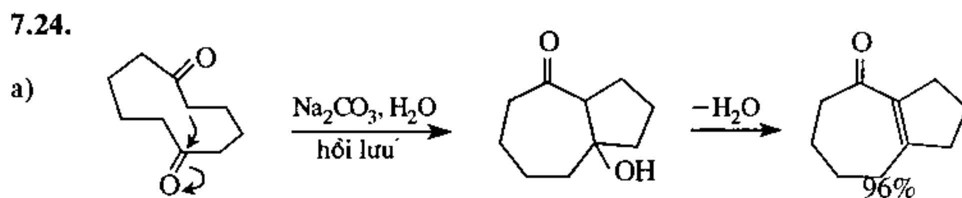
a)

b)





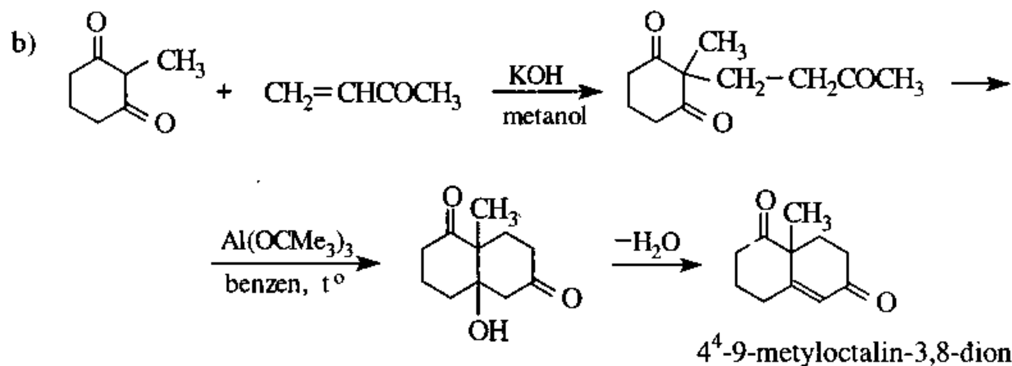
c)



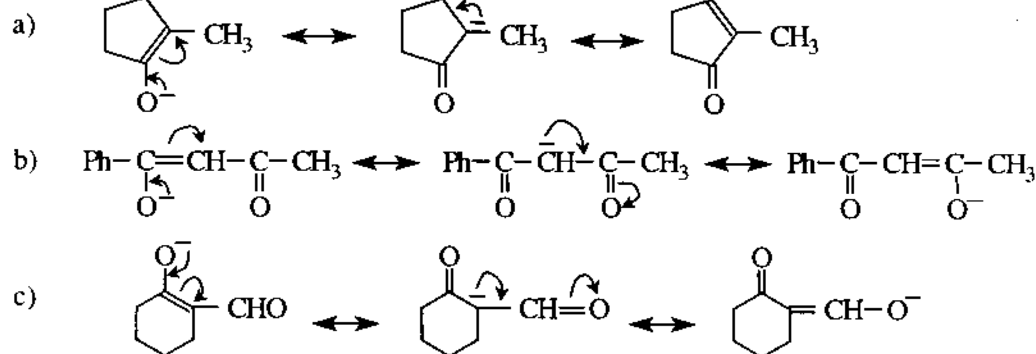
7.24.

a)

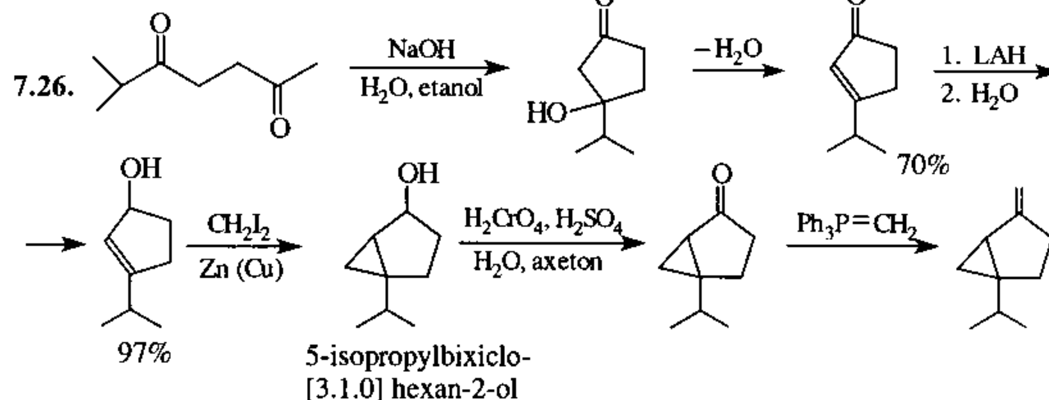
b)



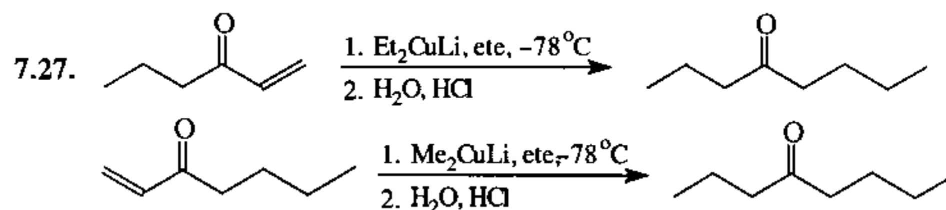
7.25.



7.26.



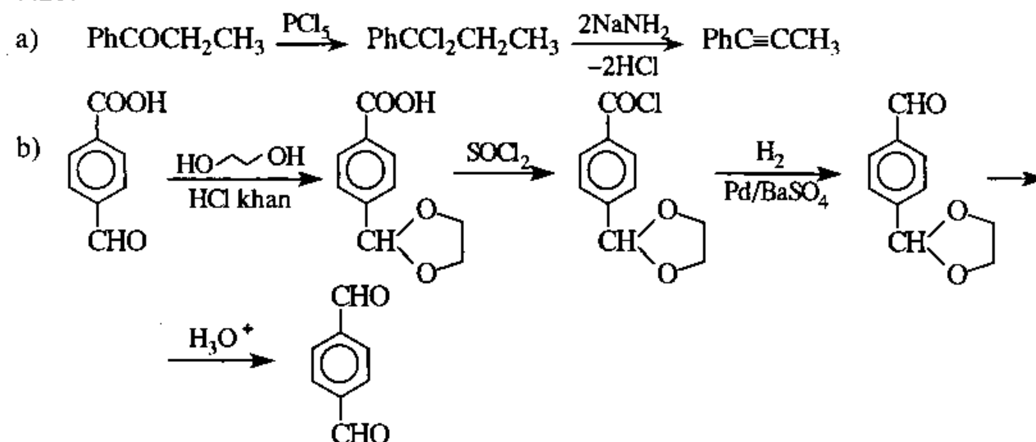
7.27.

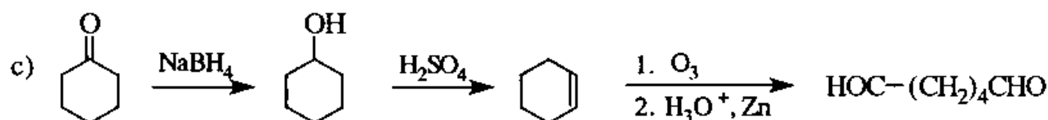


Ghi chú: Phản ứng cộng điankyl liti cuprat vào C_β của anđehit hoặc xeton α,β-không no.

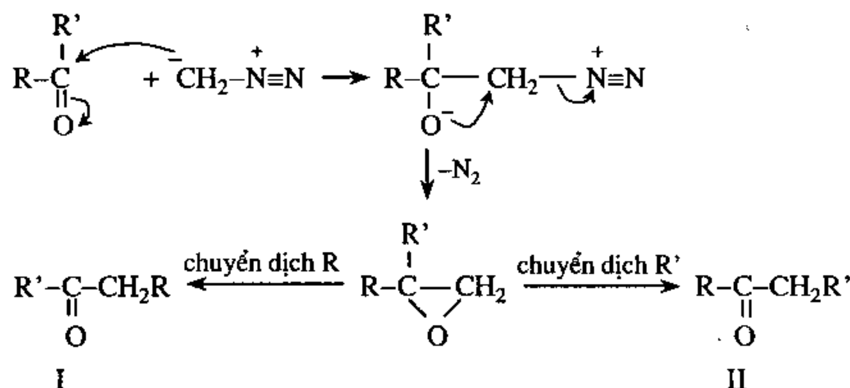
7.28.

a) $PhCOCH_2CH_3 \xrightarrow{PCl_5} PhCCl_2CH_2CH_3 \xrightarrow[-2HCl]{2NaNH_2} PhC{\equiv}CCH_3$



c) 

7.29. Phản ứng giữa xeton và điazometan xảy ra theo cơ chế sau:

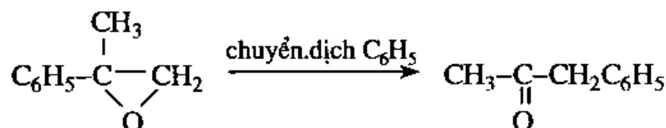


Khả năng tạo thành I và II phụ thuộc khả năng chuyển dịch của R và R'. Thứ tự dịch chuyển như sau:

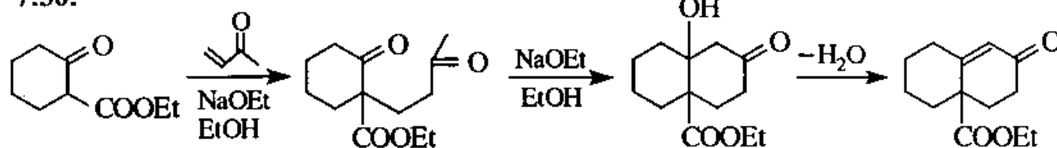


$$H > C_6H_5 > CH_3 > iso\text{-}C_3H_7$$

Khi cho axetophenon phản ứng với điazometan ta được sản phẩm trung gian là:

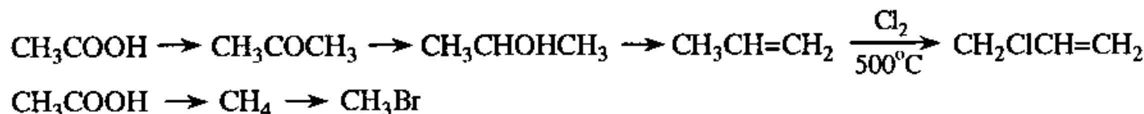


7.30.



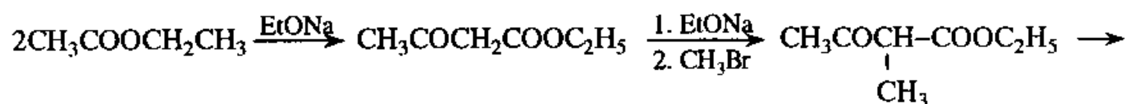
7.31. 

$$CH_3COOC_2H_5 \rightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$$

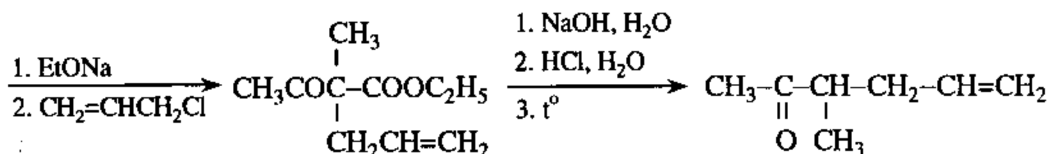


$$CH_3COOH \rightarrow CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3CHOHCH_3 \rightarrow CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow[500^oC]{Cl_2} CH_2ClCH{=}CH_2$$

$$CH_3COOH \rightarrow CH_4 \rightarrow CH_3Br$$

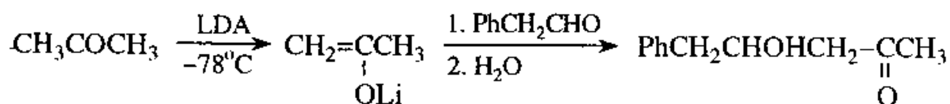


$$2CH_3COOCH_2CH_3 \xrightarrow{EtONa} CH_3COCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow[2.\ CH_3Br]{1.\ EtONa} CH_3COCH(CH_3){-}COOC_2H_5 \rightarrow$$

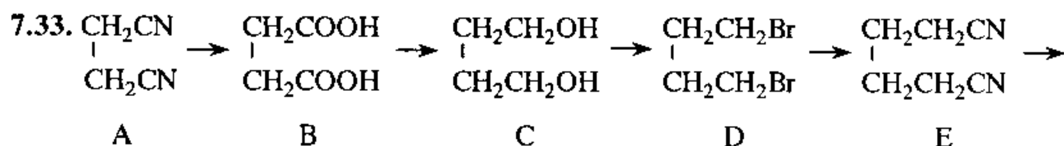


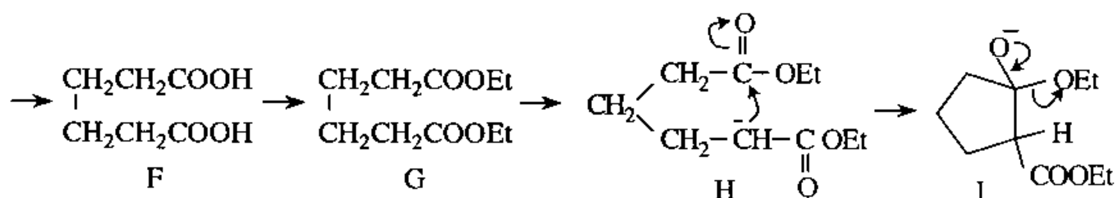
$$\xrightarrow[2.\ CH_2{=}CHCH_2Cl]{1.\ EtONa} CH_3COC(CH_3)(CH_2CH{=}CH_2){-}COOC_2H_5 \xrightarrow[3.\ t^o]{1.\ NaOH,\ H_2O;\ 2.\ HCl,\ H_2O} CH_3{-}CO{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH{=}CH_2$$

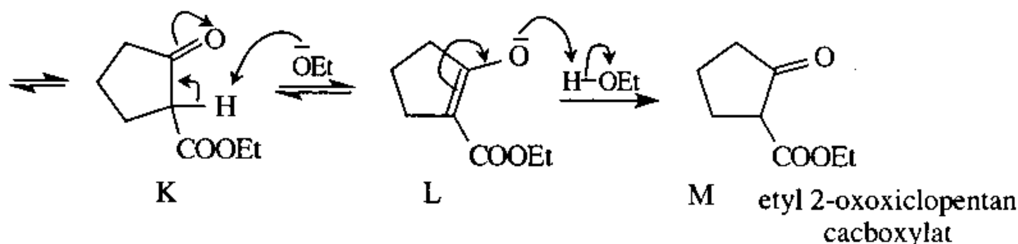
7.32. Nếu dùng C_2H_5ONa sẽ hình thành 4 sản phẩm anđol hoá. Để tránh điều này, phải cho axeton tương tác với LDA để hình thành ion enolat, sau đó cho tác dụng với anđehit:



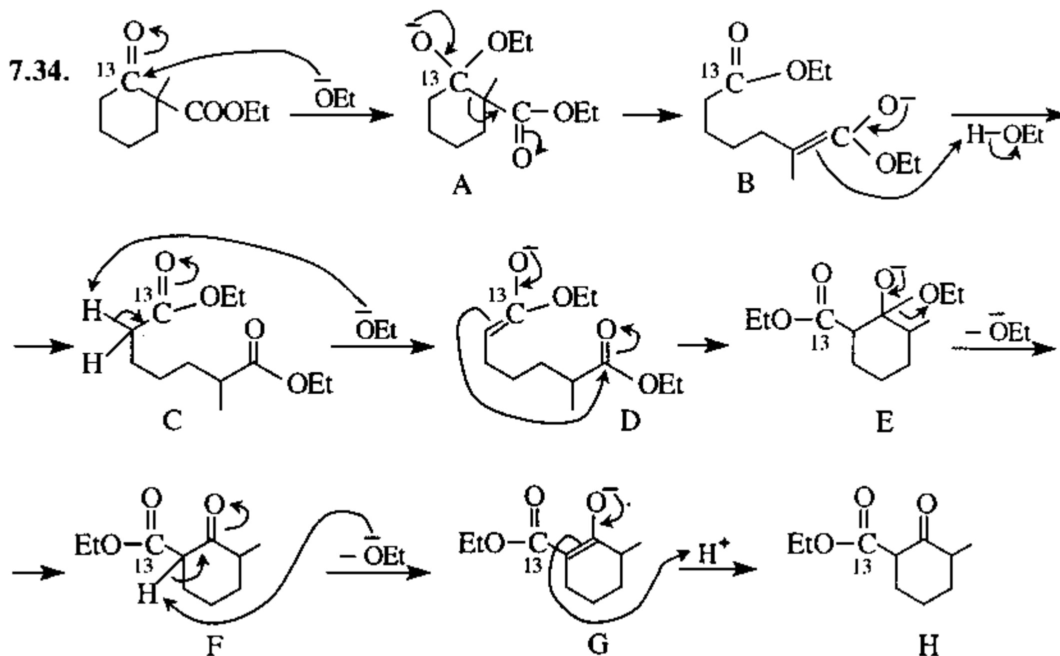
7.33.



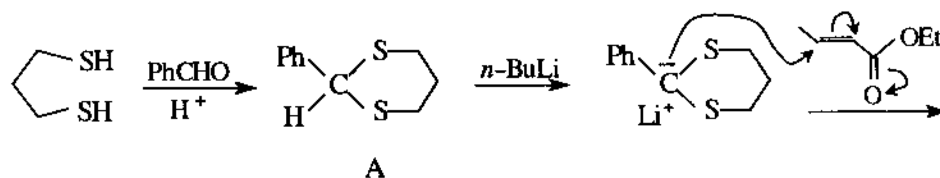


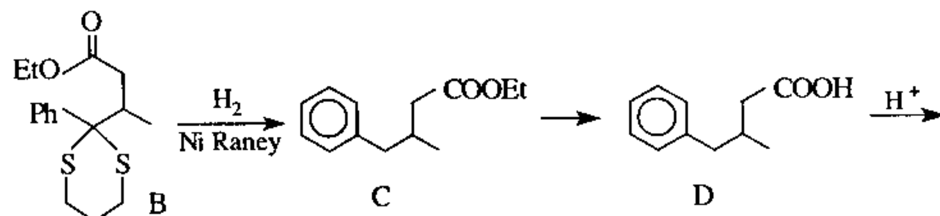


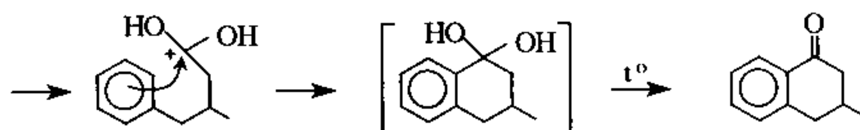
7.34.



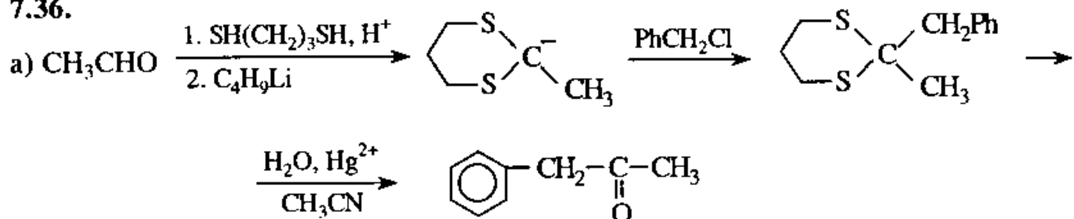
7.35.

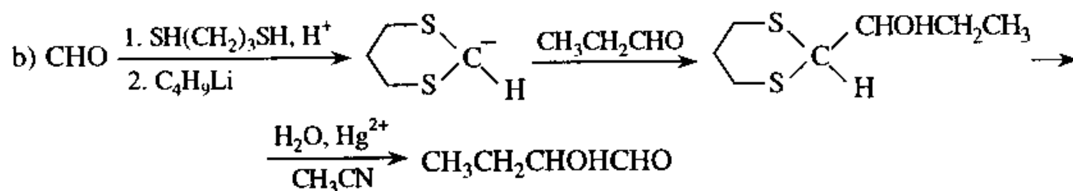




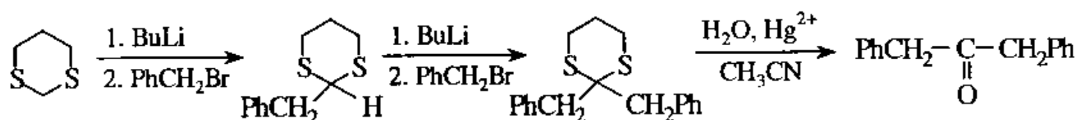


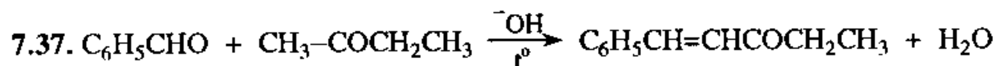
7.36.





c) Cũng có thể tiến hành xuất phát từ đithian như sau:

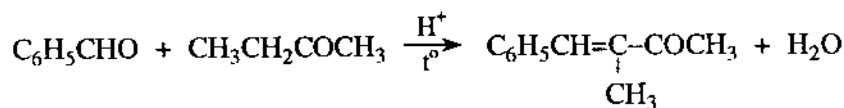




7.37. $C_6H_5CHO + CH_3{-}COCH_2CH_3 \xrightarrow[t^o]{^-OH} C_6H_5CH{=}CHCOCH_2CH_3 + H_2O$

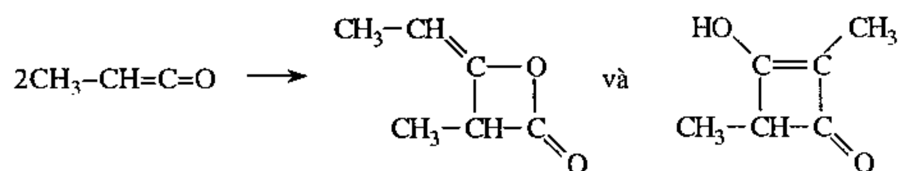
H của CH_3 có tính axit mạnh hơn H của CH_2.

Khi có xúc tác axit, xeton sẽ bị enol hoá mà hợp chất $CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}{=}CHCH_3$ bền hơn nên ta có:

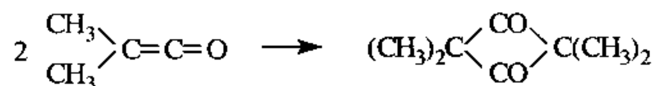


$$C_6H_5CHO + CH_3CH_2COCH_3 \xrightarrow[t^o]{H^+} C_6H_5CH{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}COCH_3 + H_2O$$

7.38. Metylxeten khi đime hoá cho hai đồng phân khác nhau:



trong khi đó xetoxeten chỉ tạo thành xiclobutan-1,3-đion:



Chương 8. AXIT CACBOXYLIC, ESTE

I. BÀI TẬP

8.1. Từ axit axetic, viết sơ đồ điều chế:

a) Fomanđehit.

b) Axetylaxeton.

c) 2- propanol.

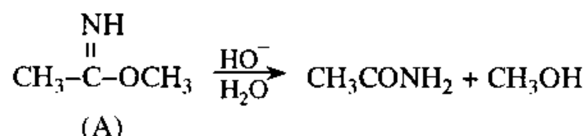
d) Axit malonic.

e) Axit 2-hiđroxi-2-metylpropanoic.

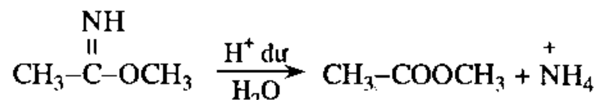
f) Axit xitric.

8.2. Metyl axetimiđua (A) thuỷ phân trong môi trường natri hidroxit (ban đầu) cho axetamit và metanol. Trong dung dịch axit, A thuỷ phân (ban đầu) cho metyl axetat và ion amoni.

a) Dùng mũi tên chỉ rõ cơ chế hình thành axetamit:



b) Dùng mũi tên chỉ rõ cơ chế hình thành metylaxetat:



c) Hãy giải thích tại sao hai phản ứng cho hai sản phẩm khác nhau.

8.3. Từ benzen hãy điều chế axit 6-oxo-6-phenylhexanoic.

8.4. Từ xiclopentanol viết sơ đồ điều chế axit 2-oxoxiclopentancacboxylic.

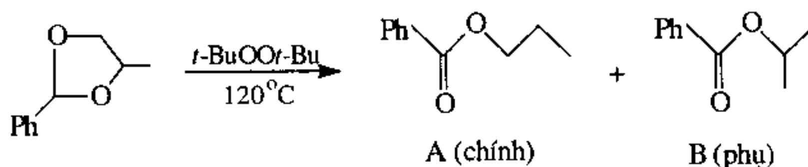
8.5. Từ các hợp chất hữu cơ có ít hơn hoặc bằng 4C hãy điều chế axit *cis*-xiclohexan-1,2-đicacboxylic.

8.6. Từ etylaxetoaxetat hãy điều chế axit metylmaleic.

8.7. Gọi tên các sản phẩm tạo thành khi cho lần lượt axit *cis*-crotonic, axit *trans*-crotonic phản ứng với OsO_4 / H_2O_2.

8.8. Viết cơ chế chuyển hoá xiclohexan-1,2-đion thành axit 1-hiđroxixiclopentyl cacboxylic.

8.9. Hãy đề nghị cơ chế hình thành mỗi một sản phẩm sau:

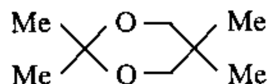


8.10. Khi khử axit but-2-inoic (A) lần lượt bằng H_2 / Pd – Lindlar và Na / NH_3 lỏng người ta thu được hai sản phẩm B và C tương ứng. So sánh tính axit của A, B, C; nhiệt độ nóng chảy của B, C và gọi tên B, C.

8.11. Sản phẩm nào được tạo thành khi cho stiren oxit tương tác với đietylmalonat.

8.12. Từ đietylmalonat và các hoá chất cần thiết, hãy viết sơ đồ tổng hợp meprobamat.

8.13. Từ axit malonic và các hợp chất hữu cơ có 1C hãy tổng hợp:



8.14. Khi đun hồi lưu hợp chất A (điisopropyl 3,3-đimetoxixiclobutan-1,1-đicacboxylat) với axit clohiđric trong 60 giờ, người ta nhận được hợp chất B $C_5H_6O_3$ với hiệu suất 97%. Ngoài ra, còn nhận được ba hợp chất chứa cacbon. Hãy cho biết cấu trúc của B và các hợp chất ấy.

8.15. Hãy chuyển axit phenylaxetic thành:

a) Metylphenylaxetat.

b) $PhCH_2CONH_2$.

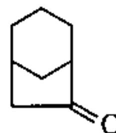
c) $PhCH_2CH_2NH_2$.

d) $PhCH_2CH_2OH$.

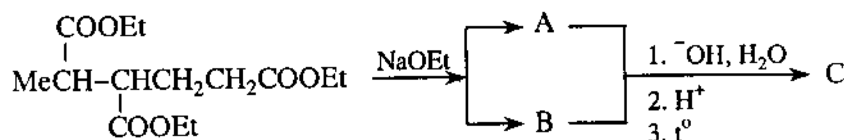
8.16. Viết công thức cấu trúc các dạng enol của:

a) Đietyl malonat.

b) Etyl axetoaxetat, dạng nào bền nhất, dạng nào ít bền, vì sao?

8.17. Từ *m*-bromtoluen hãy viết sơ đồ tổng hợp 

8.18. Thực hiện dãy chuyển hoá sau:



8.19. Từ axit octanđioic và đietyl malonat hãy tổng hợp axit đođecanđioic.

8.20. Dùng mũi tên cong biểu diễn sự chuyển dịch liên kết ở trạng thái chuyển tiếp trong phản ứng đecacboxyl hoá các hợp chất: axit đimetylmalonic, axit heptylmalonic và axit 2,2-đimetylaxetoaxetic.

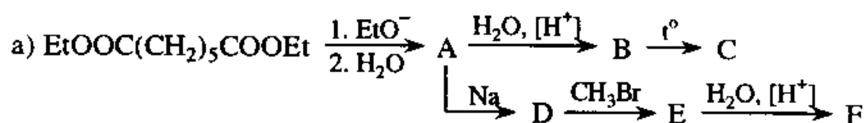
8.21. Từ đietyl hexanđioat hãy điều chế xiclopentanon.

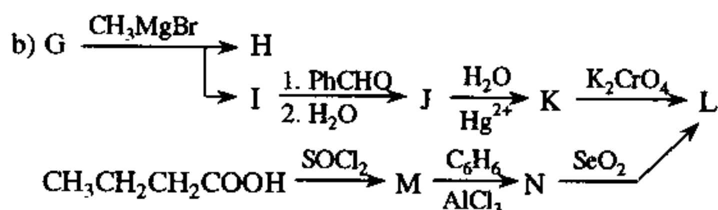
8.22. Từ etyl axetoaxetat và 1,4-đibrombutan viết sơ đồ điều chế metylxiclopentylxeton.

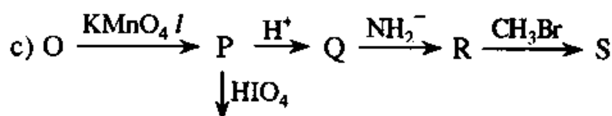
8.23. Viết công thức cấu trúc các sản phẩm nhận được khi đóng vòng hợp chất $EtOOCCHMe(CH_2)_3COOEt$.

8.24. Từ xiclopenten và đimetyl but-2-inđioat hãy điều chế đimetyl bixiclo [2.2.1] hepta-2,5-đienđicacboxylat.

8.25. Hãy xác định công thức của các hợp chất A, B, ..., S







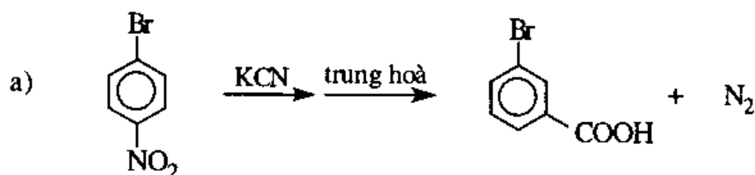


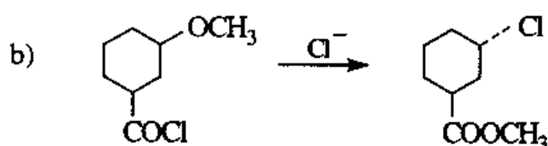
8.26. Từ isobutanol hãy điều chế axit 2,2-đimetylpropionic.

8.27. Từ etyl axetoaxetat và hợp chất 1C hãy viết sơ đồ tổng hợp axit 4-clo-4-metylvaleric.

8.28. Từ etyl phenylaxetat, đietylcacbonat và các hoá chất cần thiết khác, viết phương trình điều chế phenobacbital $C_{12}H_{12}O_3N_2$.

8.29. Hãy viết cơ chế các phản ứng sau:





8.30. Từ 5-phenylxiclopenta-1,3-đien hãy điều chế axit phenylaxetic.

8.31. Giải thích sự hình thành axit β-metylparaconic từ axetanđehit và axit sucxinic.

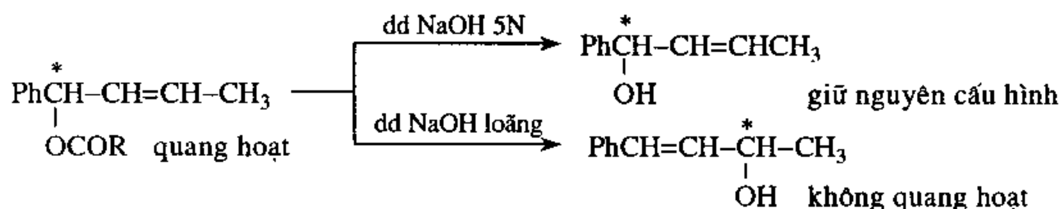
8.32. Metyl etyl xeton chịu ngưng tụ Claisen với etylbenzoat để cho hai sản phẩm khác nhau phụ thuộc vào điều kiện thực nghiệm.

a) Hãy viết công thức cấu tạo hai sản phẩm ấy.

b) Làm thế nào để biết được sản phẩm nào bằng phương pháp nhanh nhất và đơn giản nhất.

8.33. Sản phẩm nào sẽ được hình thành khi đun nóng axit malonic, axit axetoaxetic. Từ đó hãy đề nghị một cơ chế chung cho sự phân huỷ này.

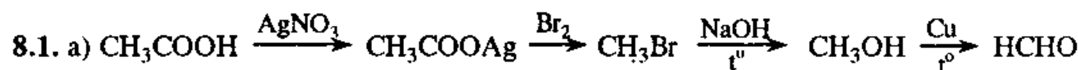
8.34. Giải thích cách tạo thành sản phẩm trong phản ứng sau:



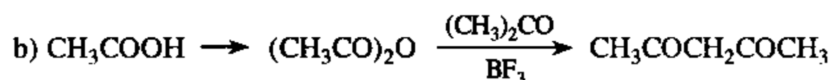
8.35. Từ etanol viết sơ đồ điều chế axetylaxetamit.

8.36. Khi xử lí axit salixylic với dung dịch nước brom dư thì axit dễ dàng tạo thành tribromphenol. Viết cơ chế. Có thể chờ đợi phản ứng của axit *m*- và *p*-hiđroxibenzoic không?

II. HƯỚNG DẪN GIẢI

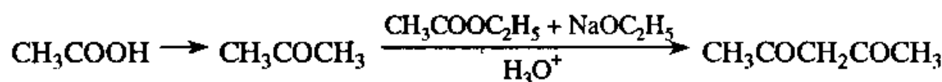
8.1. a)


$$CH_3COOH \xrightarrow{AgNO_3} CH_3COOAg \xrightarrow{Br_2} CH_3Br \xrightarrow[t^o]{NaOH} CH_3OH \xrightarrow[t^o]{Cu} HCHO$$

b)


$$CH_3COOH \longrightarrow (CH_3CO)_2O \xrightarrow[BF_3]{(CH_3)_2CO} CH_3COCH_2COCH_3$$

hoặc:



$$CH_3COOH \longrightarrow CH_3COCH_3 \xrightarrow[H_3O^+]{CH_3COOC_2H_5 + NaOC_2H_5} CH_3COCH_2COCH_3$$

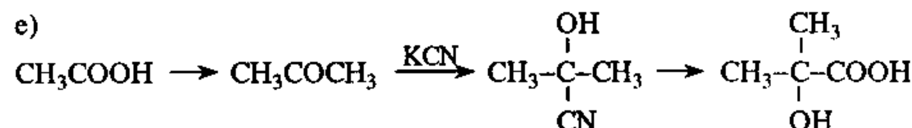
c)

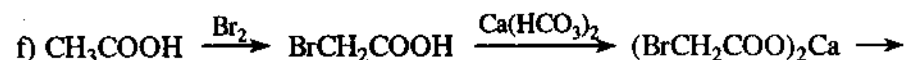

$$CH_3COOH \longrightarrow CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_3CHOHCH_3$$

d)

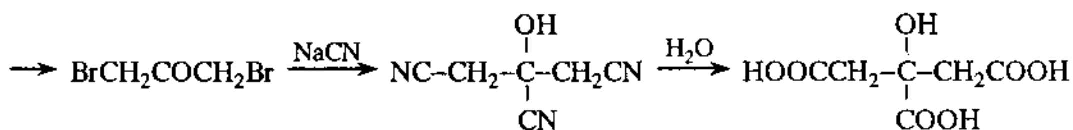

$$CH_3COOH \xrightarrow{Br_2} CH_2BrCOOH \xrightarrow{KCN} CH_2CNCOOH \xrightarrow{H_3O^+} HOOC-CH_2-COOH$$

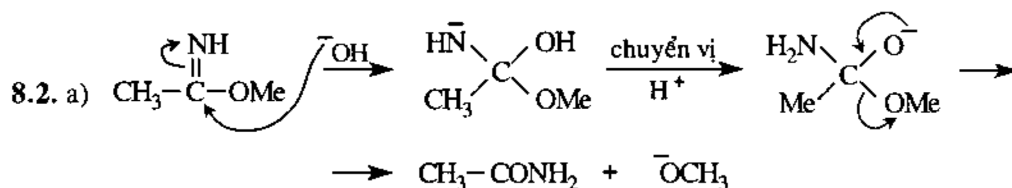
e)

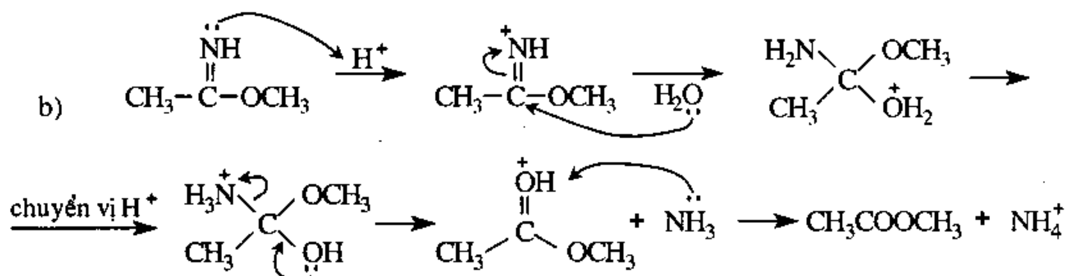


f)


$$CH_3COOH \xrightarrow{Br_2} BrCH_2COOH \xrightarrow{Ca(HCO_3)_2} (BrCH_2COO)_2Ca \longrightarrow$$

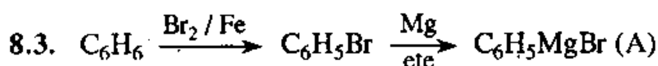


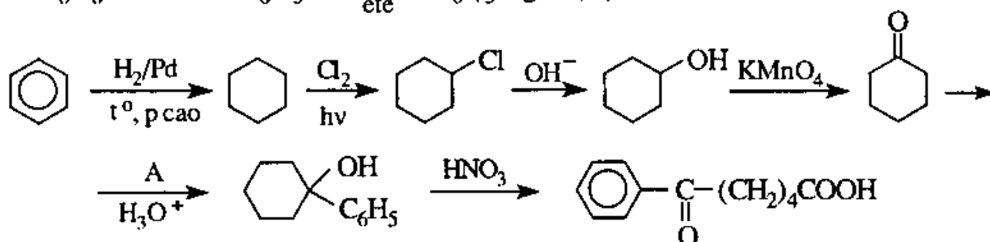


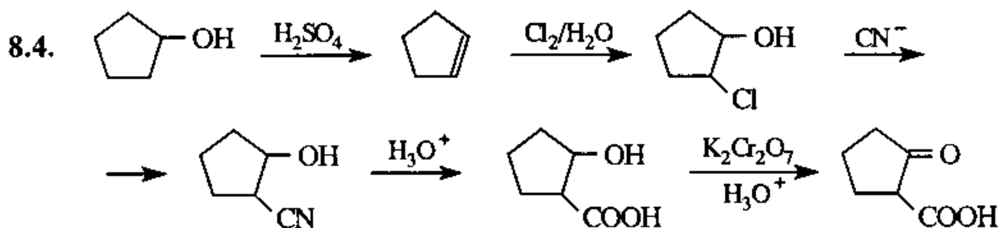


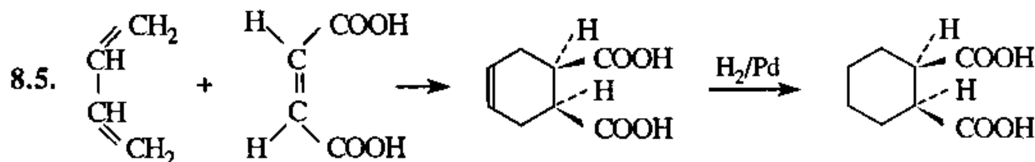
Proton chuyển từ $^+OH_2$ đến NH_2 chứ không đến OCH_3 vì RNH_2 có tính bazơ mạnh hơn $ROCH_3$.

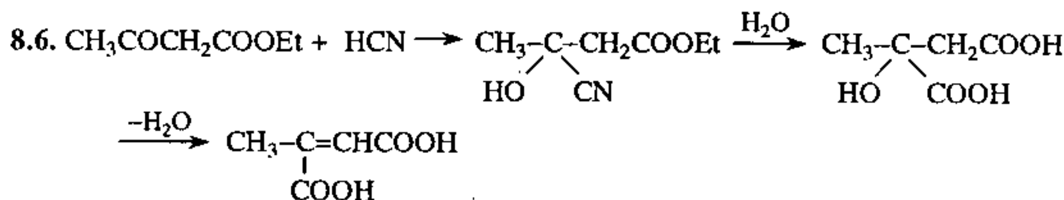
c) Khi thuỷ phân trong môi trường bazơ, nhóm OCH_3 bị tách tốt hơn NH_2 vì vậy nhận được amit. Khi thuỷ phân trong môi trường axit, NH_2 có tính bazơ mạnh hơn OCH_3 nên proton chuyển đến NH_2 nhiều hơn đến OCH_3. Proton này sẽ hình thành $^+NH_3$ và là nhóm bị tách tốt hơn.

8.3. 

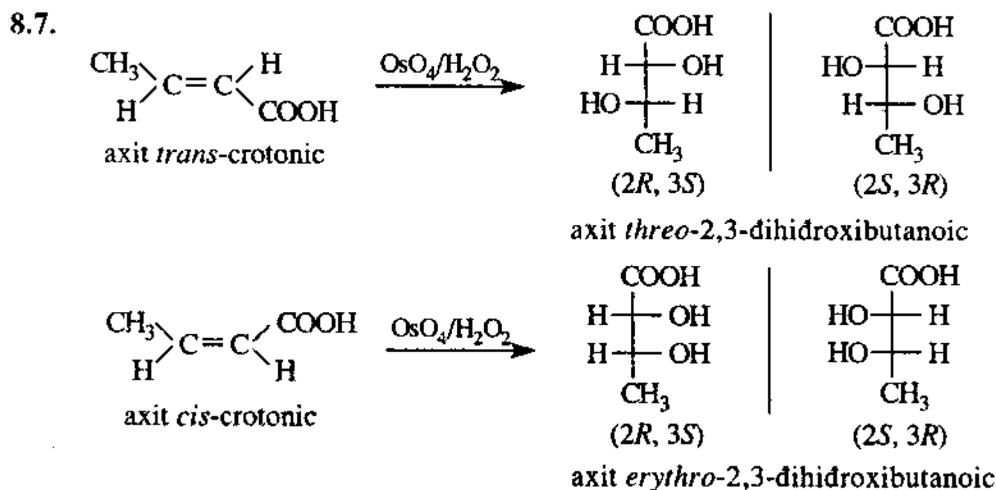


8.4. 

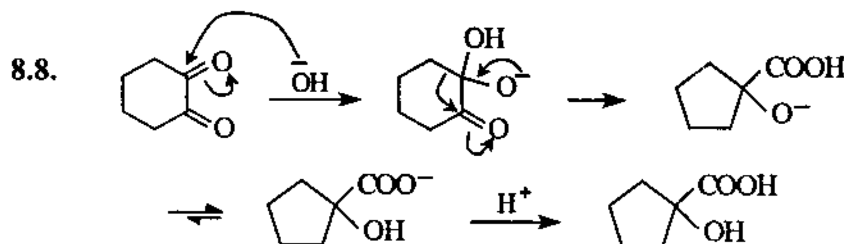
8.5. 

8.6. 

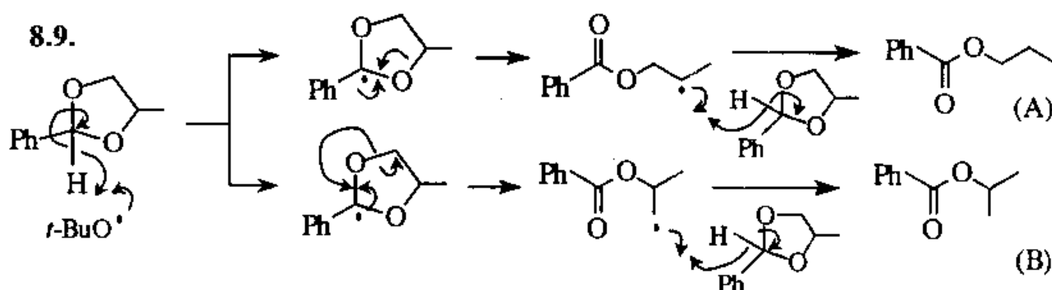
8.7.



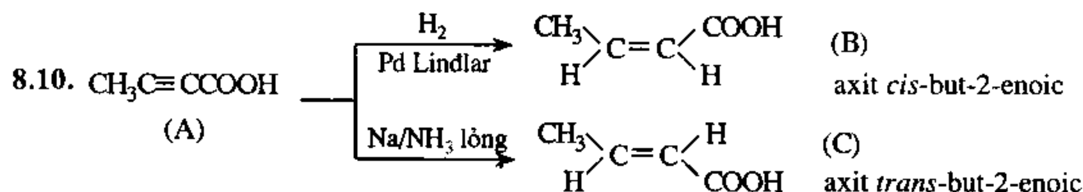
8.8.



8.9.



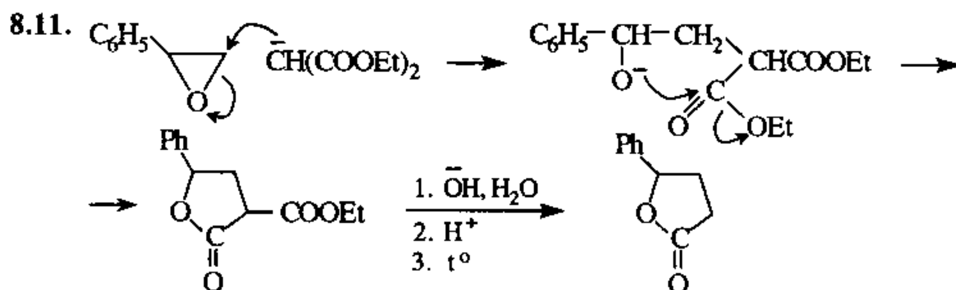
A được hình thành từ gốc bậc 2 nên bền hơn gốc bậc 1 do đó sẽ tạo nhiều sản phẩm A hơn.

8.10. 

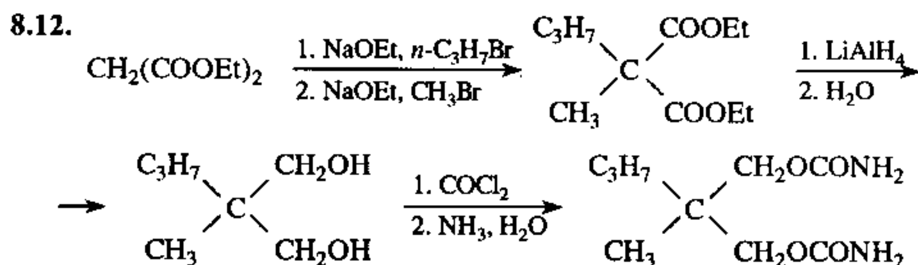
Tính axit A > B > C.

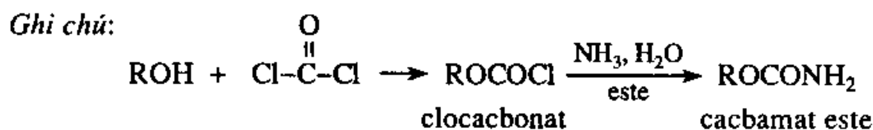
Nhiệt độ nóng chảy B < C.

8.11.

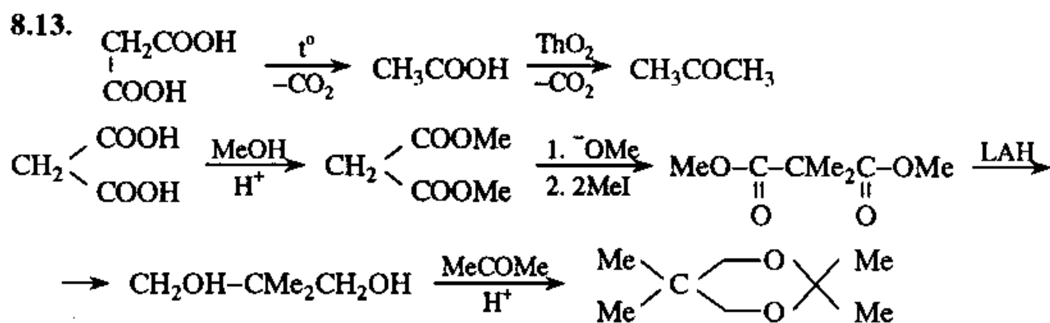


8.12.

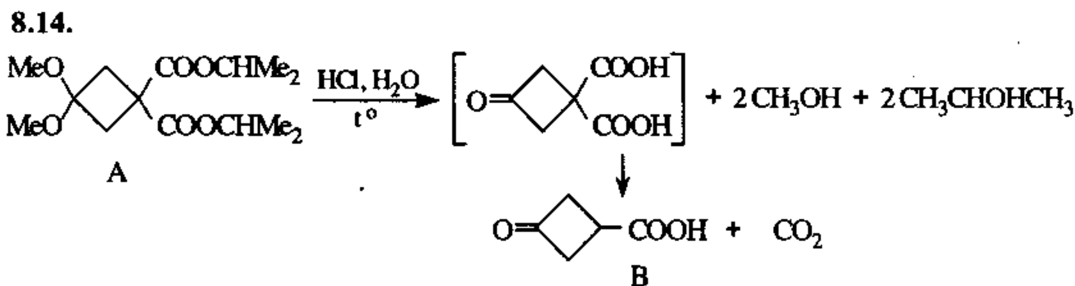




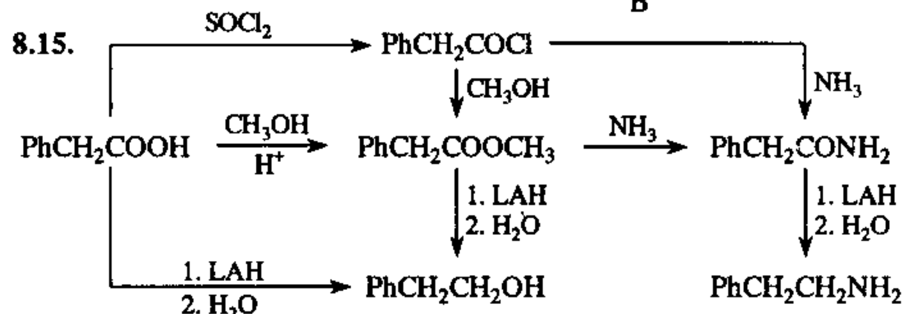
8.13.



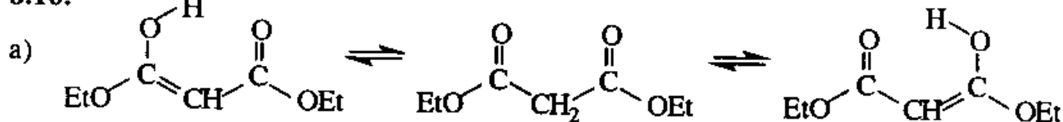
8.14.

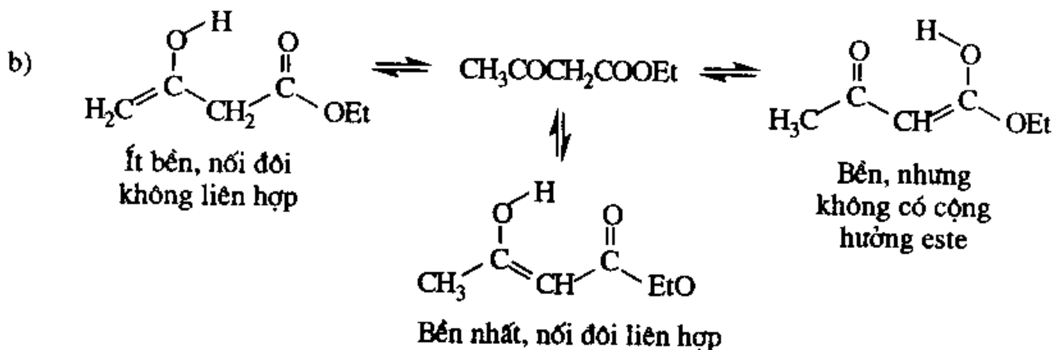


8.15.

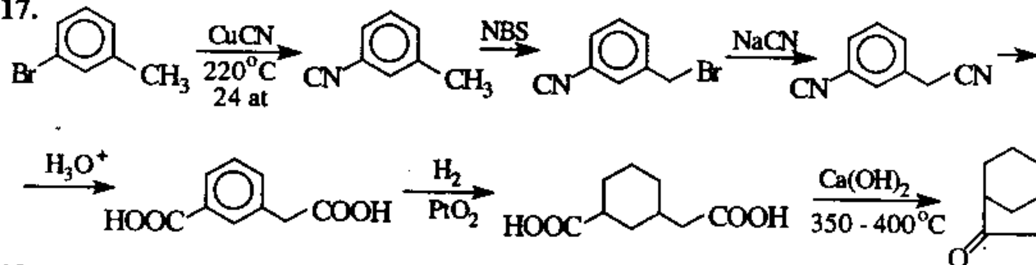


8.16.

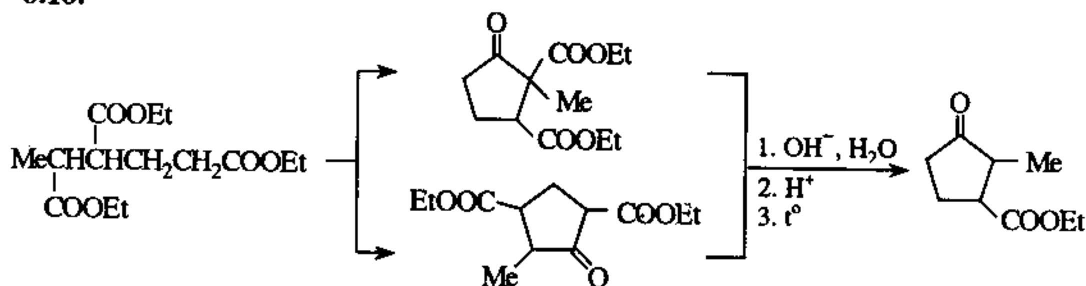


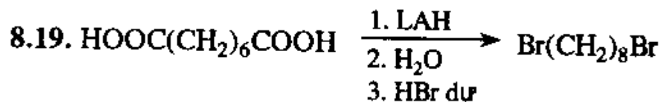


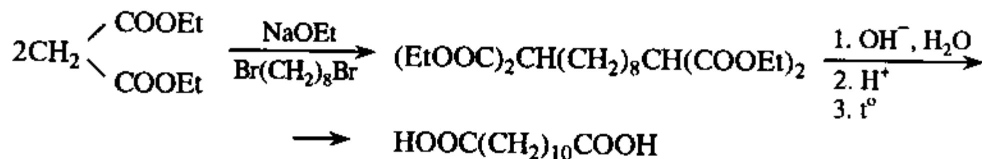
8.17.



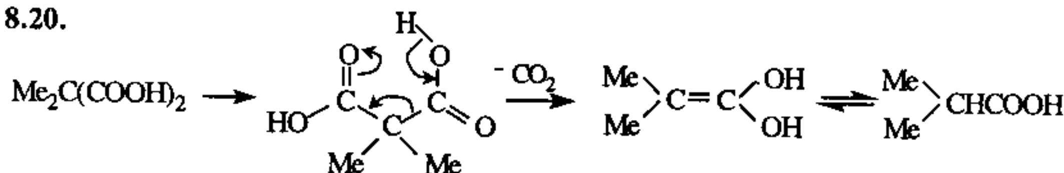
8.18.

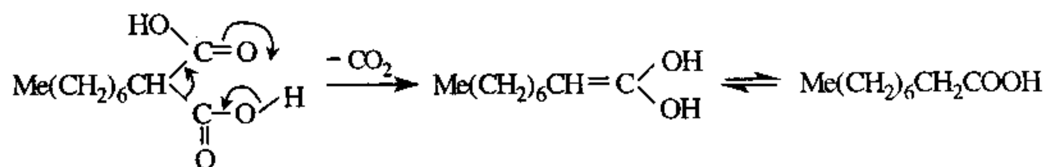


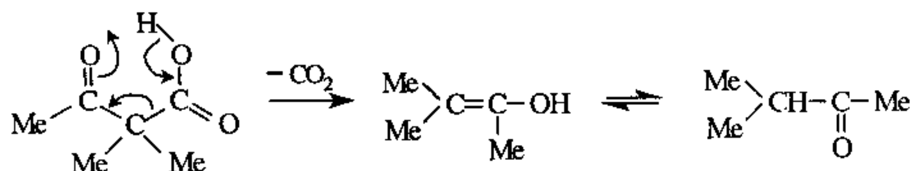




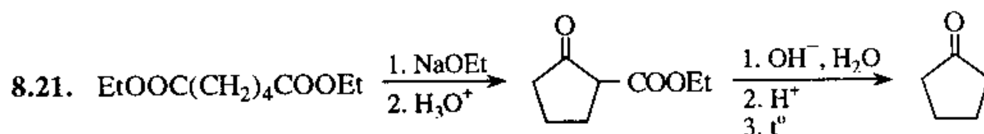
8.20.



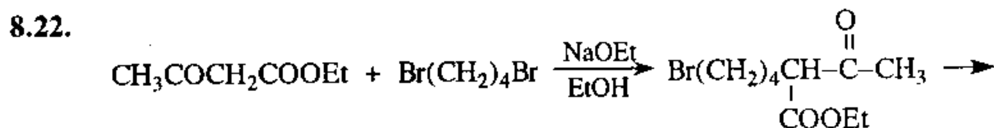


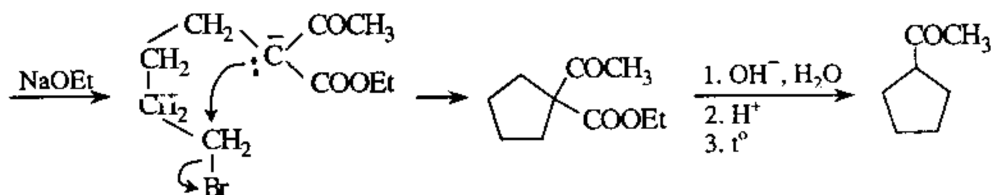


8.21.

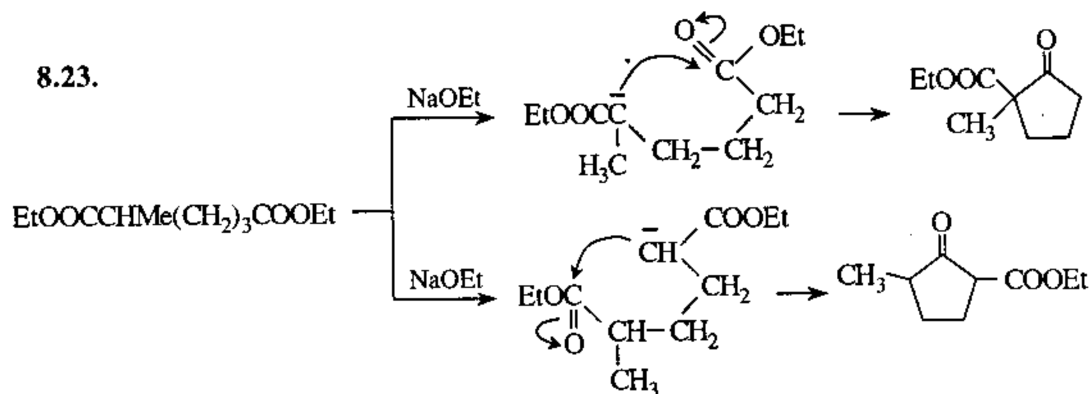


8.22.

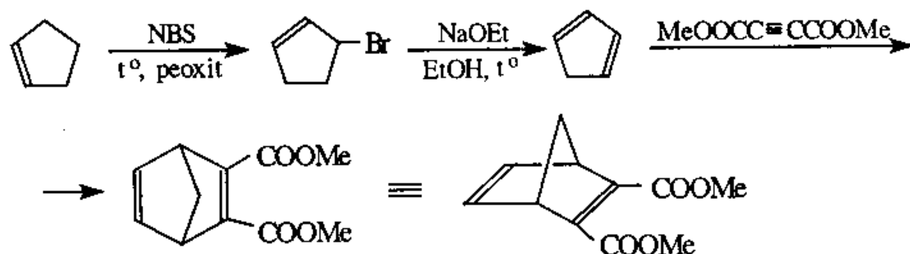




8.23.

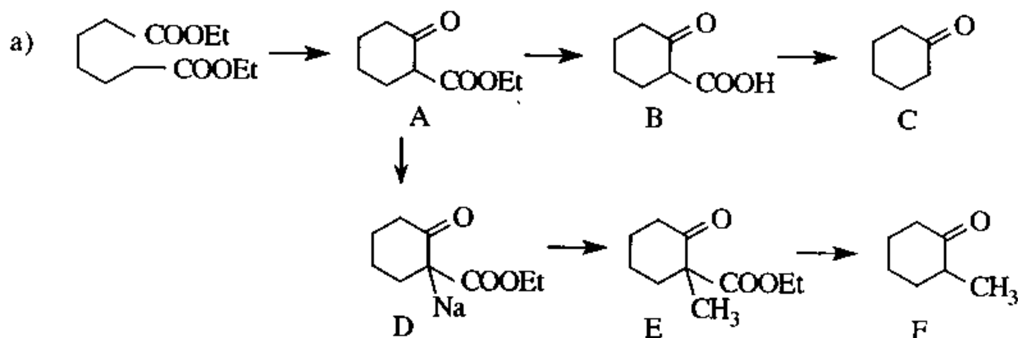


8.24.

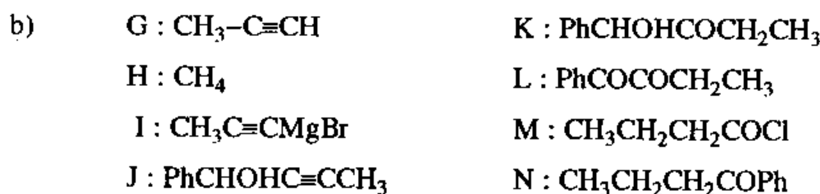


8.25.

a)



b)



G : $CH_3{-}C{\equiv}CH$

H : CH_4

I : $CH_3C{\equiv}CMgBr$

J : $PhCHOHC{\equiv}CCH_3$

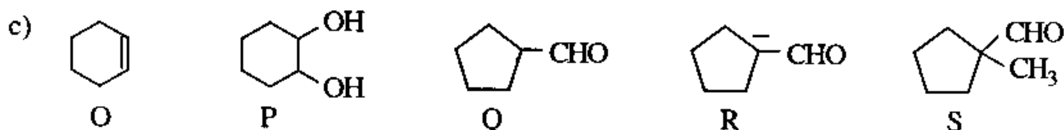
K : $PhCHOHCOCH_2CH_3$

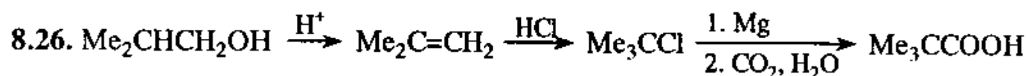
L : $PhCOCOCH_2CH_3$

M : $CH_3CH_2CH_2COCl$

N : $CH_3CH_2CH_2COPh$

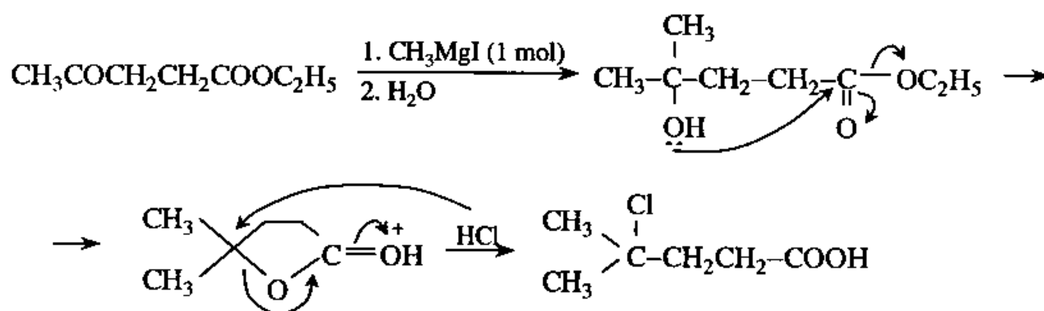
c)

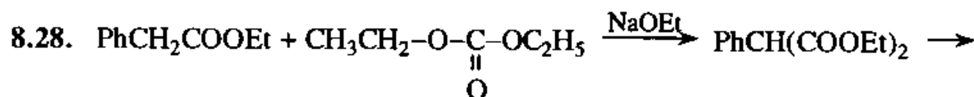




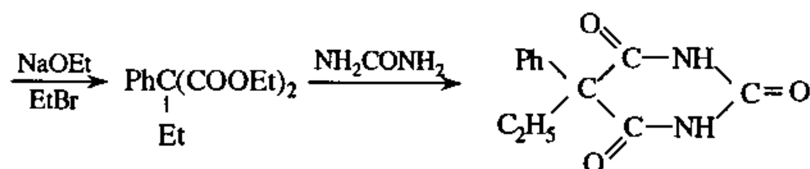
8.26. $Me_2CHCH_2OH \xrightarrow{H^+} Me_2C{=}CH_2 \xrightarrow{HCl} Me_3CCl \xrightarrow[2.\ CO_2,\ H_2O]{1.\ Mg} Me_3CCOOH$

8.27.





8.28. $PhCH_2COOEt + CH_3CH_2{-}O{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OC_2H_5 \xrightarrow{NaOEt} PhCH(COOEt)_2 \longrightarrow$



8.29.

a)

Br, $\bar{C}N$, O^-, N, O → Br, $\bar{C}N$, H, CN, $\overset{+}{N}$, O^- → Br, C≡N H–OH, N, O^- →

→ Br, C=NH H–OH, N–O, O → Br, C=O, N=O, $:NH_2$ → Br, C=O, N — $\overset{+}{N}H_2$, O^- →

→ Br, C=O, N — N, OH, H, $\bar{C}N$ → Br, C=O, N=N, $\bar{O}H$ → Br, C, O^-, OH, N=N

→ N_2 + Br, COOH → Br, COO^- $\xrightarrow{H_3O^+}$ Br, COOH

b)

CH_3O, COCl ⇌ $H_3CO:$, C(=O)–Cl → CH_3, $\overset{+}{O}$, C=O, $\bar{C}l$ →

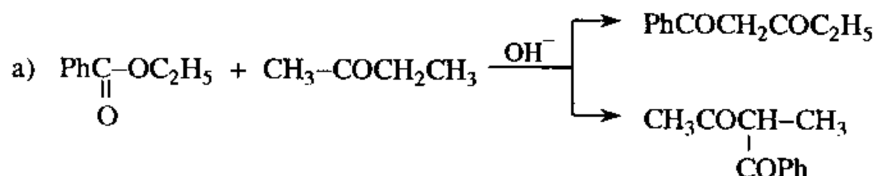
→ Cl, $O=COCH_3$

8.30. $\xrightarrow[\text{2. } H_2O_2, H^+]{\text{1. } O_3}$ $C_6H_5CH(COOH)_2$ $\xrightarrow{t^o}$ $C_6H_5CH_2COOH$

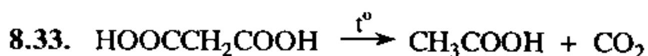
8.31. CH_3CHO + CH_2–COOH / CH_2–COOH ⟶ CH_3–CHOH–CH(–COOH)–CH_2–COOH $\xrightarrow{-H_2O}$

⟶ CH_3–CH—CH–COOH (O, CH_2, C=O ring) axit β-metylparaconic

8.32.



b) Bằng phản ứng iodofom.

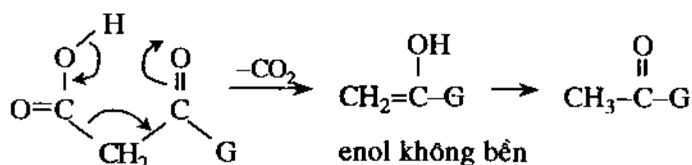
8.33. 



Kí hiệu G là OH trong axit malonic

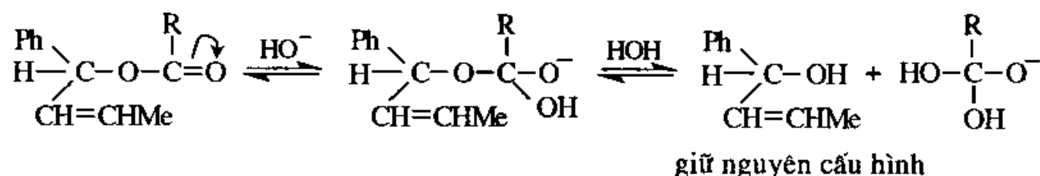
hoặc G là CH_3 trong axit axetoaxetic.

Có thể viết:

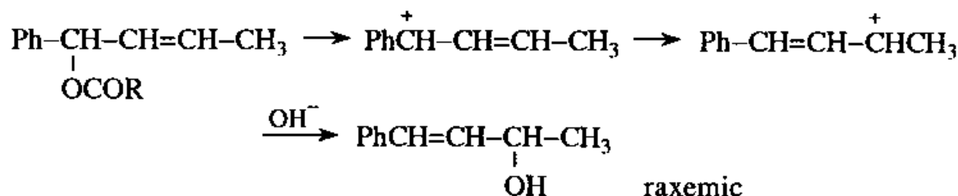


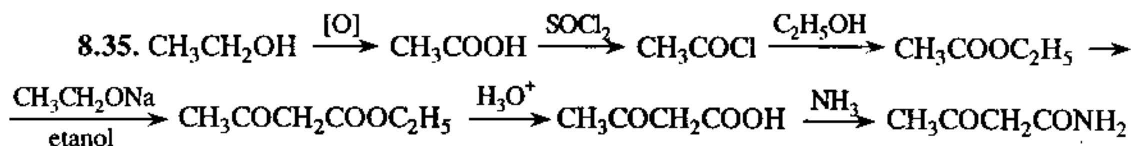
8.34.

- Dung dịch NaOH có nồng độ cao (5N) làm thuỷ phân este, không tác động đến C* nên sản phẩm giữ nguyên cấu hình:

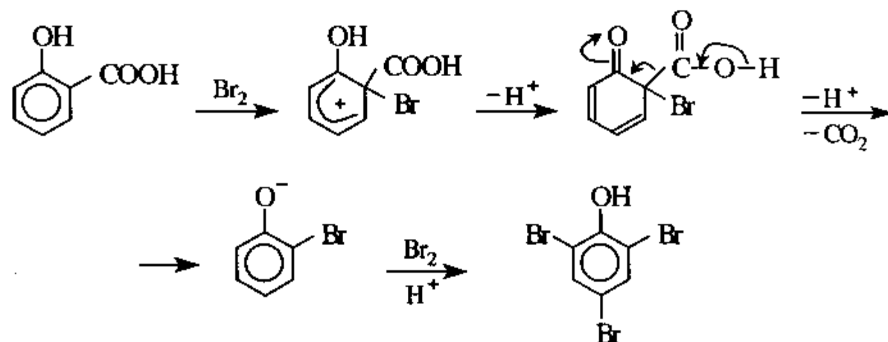


- Trong dung dịch NaOH loãng xảy ra phản ứng thế S_N1, tạo ra hỗn hợp raxemic nên không quang hoạt:



8.35. 

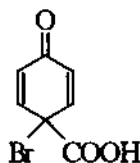
8.36.



tạo thành β-xetoaxit trung gian, loại hợp chất này dễ bị đecacboxyl hoá.

Đồng phân *meta* khó vì không tạo thành β-xetoaxit.

Đồng phân *para* có thể được vì hợp chất là γ-xetoaxit với nối đôi ở vị trí α, β.



Chương 9. HỢP CHẤT NITRO VÀ AMIN

I. BÀI TẬP

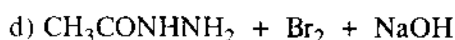
9.1. Hãy viết sơ đồ tổng hợp 5 giai đoạn hợp chất benzeđrin ($C_6H_5CH_2CH(CH_3)NH_2$) từ toluen qua giai đoạn thứ ba tạo thành 1-xian-1-phenylpropan-2-on.

9.2. Hoàn chỉnh các phương trình phản ứng sau:

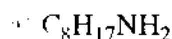

a) $(CH_3)_2NNH_2$ + HONO

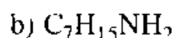

b) $(CH_3)_2NNHCH_3$ + HONO

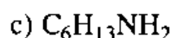

c) $(CH_3)_2NN(CH_3)_2$ + HONO


d) $CH_3CONHNH_2 + Br_2 + NaOH$

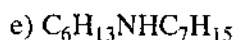
9.3. Từ *n*-$C_6H_{13}COOH$ và các chất vô cơ cần thiết khác hãy điều chế:

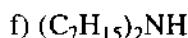

a) $C_8H_{17}NH_2$


b) $C_7H_{15}NH_2$


c) $C_6H_{13}NH_2$


d) $C_6H_{13}CH(NH_2)C_7H_{15}$


e) $C_6H_{13}NHC_7H_{15}$


f) $(C_7H_{15})_2NH$

9.4. Từ ancol có 4C trở xuống hãy điều chế 4-(N-metylamino)-heptan.

9.5. Hãy tổng hợp:

a) Piroliđin (azoliđin, azoxiclopentan) từ propan-1,3-điol.

b) $PhN(C_4H_9)_2$ từ anilin và butan-1-ol.

c) Morpholin (oxazoliđin, 1-oxa-4-azaxiclohexan) từ etilen oxit và NH_3.

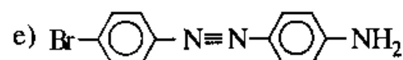
9.6. Từ benzen và các hợp chất không vòng đơn giản hãy điều chế:

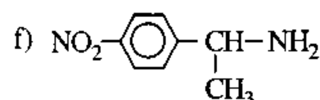

a) $PhCH(NH_2)CH_2CH_3$


b) $H_2NCH_2-C_6H_4-CH_2-NH_2$


c) $PhNHCH_2Ph$


d) 2,2'-diclobiphenyl


e) $Br-C_6H_4-N{\equiv}N-C_6H_4-NH_2$

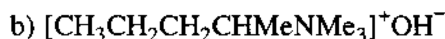

f) $NO_2-C_6H_4-CH(CH_3)-NH_2$


g) $PhCH_2CH_2NHCH_3$

9.7. $C_6H_{13}N$ (A) phản ứng với hai đương lượng MeI và Ag_2O / t° cho $C_8H_{17}N$ (B). Sau khi phản ứng với MeI và tiếp tục tách loại Hopman (B) cho 3-metylpenta-1,3-đien (C) và $HNMe_2$. Hãy xác định (A) và gọi tên.

9.8. Hãy cho biết anken được hình thành khi đun nóng các hợp chất sau:


a) $[CH_3CH_2NMe_2CH_2CH_3]^+OH^-$


b) $[CH_3CH_2CH_2CHMeNMe_3]^+OH^-$


c) $[PhCH_2CH_2NMe_2CH_2CH_3]^+OH^-$

9.9. Hãy tìm công thức cấu trúc của hợp chất quang hoạt $C_8H_{11}N$ tan trong HCl loãng và giải phóng nitơ khi phản ứng với HONO.

9.10. Hãy dẫn ra cấu trúc của các amin sau:

a) Amin có thể phân huỷ, metyl hoá với ba đương lượng MeI, sau đó tách loại Hopman được A. Ozon hoá khử A thu được fomanđehit và butanal.

b) $C_5H_{13}N$ phản ứng với một đương lượng MeI, kết quả cho propen.

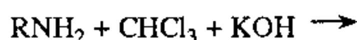
c) $C_5H_{13}N$ phản ứng với hai đương lượng MeI và Ag_2O / t° cho etilen và amin bậc ba. Amin tiếp tục phản ứng với một đương lượng MeI cho propen.

9.11. Trong phản ứng Vinxmayơ (Vilsmeier), amin thơm bậc ba chịu thế electrophin với đimetylfomamit và $POCl_3$.

a) Hãy cho biết sản phẩm của phản ứng với $C_6H_5NMe_2$.

b) Viết các giai đoạn của phản ứng (a) và cho biết tác nhân electrophin.

9.12. Cho phương trình phản ứng:


$$RNH_2 + CHCl_3 + KOH \longrightarrow$$

a) Hoàn chỉnh và viết cơ chế phản ứng.

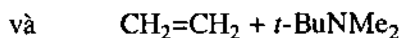
b) Hãy cho biết sản phẩm phản ứng khi cho hợp chất hữu cơ tạo thành trong phản ứng (a) tác dụng với tác nhân khử, thí dụ Na / EtOH.

c) Ứng dụng của phản ứng (a).

9.13. Hãy giải thích kết quả nhiệt phân sau:


$$[EtNMe_2CMe_3]^+OH^- \longrightarrow Me_2C{=}CH_2 + EtNMe_2$$

93%

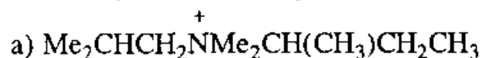

và $CH_2{=}CH_2 + t\text{-}BuNMe_2$

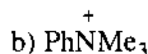
7%

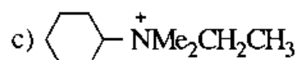
9.14. Viết sơ đồ tổng hợp xicloundexylamin từ xiclođođecanon (qua giai đoạn tạo thành axit).

9.15. Hãy giải thích vì sao đồng phân *cis*-(4-*t*-butylxiclohexyl)-trimetylamoni hiđroxit thực hiện được phản ứng tách Hopman còn đồng phân *trans* không thực hiện được?

9.16. Hãy cho biết sản phẩm chính được hình thành khi nhiệt phân muối hiđroxit của:



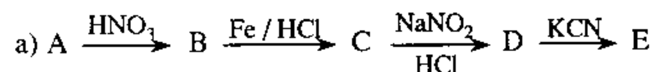


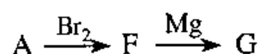


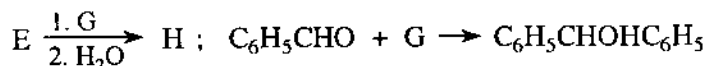
9.17. Hợp chất A, (*S*)-$C_8H_{17}N$ quang hoạt, tan trong HCl, phản ứng với HNO_2 không tách khí, cho kết tủa với $PhSO_2Cl$ / NaOH. Metyl hoá triệt để và tách loại Hopman cho anken, một trong số đó là B, $C_{10}H_{21}N$. Tiếp tục cho thoái biến Hopman nhận được hỗn hợp octa-1,4-đien và octa-1,5-đien. Hãy cho biết công thức cấu tạo của A và B.

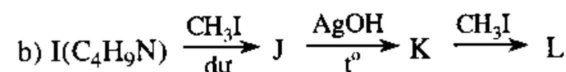
9.18. Từ (NMe) viết sơ đồ phản ứng điều chế xiclohexa-1,3-đien.

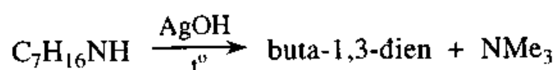
9.19. Hãy xác định các chất từ A đến L:











9.20. Từ *p*-nitrotoluen hãy điều chế 2-brom-4-metylphenol.

9.21. Từ axetilen và các hợp chất 1C hãy viết sơ đồ điều chế:

a) Đietylamin.

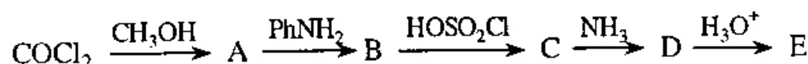
b) Hexametylenđiamin.

9.22. Viết sơ đồ điều chế:

a) 1,2-điaminoxiclopentan từ xiclopentylamin.

b) Benzophenon từ anilin.

9.23. Hoàn thành sơ đồ phản ứng sau:



9.24. Hãy tổng hợp các hợp chất sau với hiệu suất tốt:

a) $C_6H_5CH_2-N$ (pyrrolidin) từ axit benzoic.

b) Metyl xiclohexylmetylamin từ axit xiclohexyl cacboxylic.

9.25. Các amin nào sau đây được tổng hợp bằng phản ứng Gabriel. Viết phương trình phản ứng và giải thích:

a) Butylamin

b) Isobutylamin

c) *t*-Butylamin

d) 2-Phenyletylamin

e) N-metylbenzylamin

f) Anilin

9.26. Hợp chất A phản ứng với brom trong môi trường kiềm cho B và khí. B tác dụng với natri nitrit và HCl sẽ được C và khí. C không phản ứng với $ZnCl_2$ và HCl, khi oxi hoá chuyển thành D. B và D có thể phản ứng với nhau để cho E. Hiđro hoá xúc tác E thì được F.

Phản ứng của F với metyl iođua dư cho G, xử lí G với AgOH sẽ chuyển thành H, cuối cùng được I và propen.

Hãy xác định công thức của các hợp chất từ A đến I.

9.27. Từ etyl iođua và các hoá chất cần thiết khác, viết sơ đồ điều chế propylamin bằng 4 phương pháp khác nhau.

9.28. Hợp chất A phản ứng với natri nitrit và HCl cho hợp chất B và khí. B chuyển thành C khi phản ứng với HBr. C tác dụng với A cho D. Mặt khác, cho B tiếp xúc với Cu ở 300^oC thì được E, E phản ứng với D và hiđro khi có mặt niken sẽ cho tripropylamin. Hãy xác định công thức của A, B, C, D, E.

9.29. Với phản ứng đơn giản trong ống nghiệm, hãy phân biệt:

a) Anilin và axetanilit.

b) Xiclohexylamin và anilin.

c) *p*-Cloanilin và $PhNH_3^+Cl^-$.

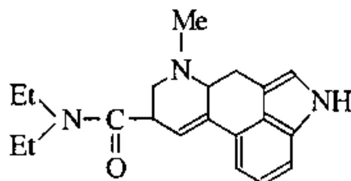
d) $Me_4N^+OH^-$ và Me_2NCH_2OH.

e) PhNHMe và $PhNMe_2$.

f) $Me_4N^+Cl^-$ và $Me_3NH^+Cl^-$.

g) $(PhNH_3)_2^+SO_4^{2-}$ và $H_3\overset{+}{N}-C_6H_4-SO_3^-$.

9.30. LSD là chất gây ảo giác mạnh, có công thức:



và novocain là 2-(N,N-đietylamino) etyl-4-aminobenzoat.

a) Viết công thức cấu tạo của novocain.

b) Viết công thức cấu tạo các sản phẩm sinh ra khi cho mỗi chất trên tác dụng với HCl theo tỷ lệ mol 1 : 1.

c) Viết công thức cấu tạo các sản phẩm sinh ra khi đun từng chất trên với dung dịch HCl và với dung dịch NaOH.

9.31. Khi cho kali phtalimit tương tác với 1 đương lượng đihaloankan sẽ nhận được N-(haloankyl) phtalimit. Viết công thức cấu trúc của sản phẩm với các đihaloankan dưới đây. Giải thích vì sao?

a) FCH_2CH_2Br ; b) $Br(CH_2)_3CHBrCH_3$; c) $BrCH_2CMe_2CH_2CH_2Br$

9.32. Xác định sản phẩm chính của các phản ứng sau:

a) 3-phenylpropan-1-ol $\xrightarrow[\text{2. } Me_2NH \text{ dư}]{\text{1. TsCl, piriđin}}$?

b) Me–(xiclohexan)–$C(CH_3)(CH_3)(\overset{+}{N}Me_3)$ + OH^- $\xrightarrow{t^o}$?

9.33. Hoàn thành các dãy phản ứng sau:

a) 1,3-đimetyl-2-nitrobenzen $\xrightarrow[\text{2. } OH^-]{\text{1. } SnCl_2\text{, HCl}}$ A $\xrightarrow{ClCH_2COCl}$ B $\xrightarrow{Et_2NH}$ C $\xrightarrow{HCl}$ D

b) Octan-(*S*)-2-ol $\xrightarrow[\text{piriđin}]{\text{TsCl}}$ E $\xrightarrow[CH_3OH,\ H_2O]{NaN_3}$ F $\xrightarrow[\text{2. } H_2O]{\text{1. LAH}}$ G

9.34. Từ catechol, metylamin và $ClCH_2COCl$ hãy viết sơ đồ điều chế adrenalin $C_9H_{13}NO_3$.

9.35. Hãy thực hiện các chuyển hoá sau:

a) $CH_2{=}CH{-}CH_2Br \rightarrow CH_2{=}CHCH_2CH_2NH_2$

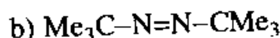
b) $Me_3CCH_2Br \rightarrow Me_3CCH_2NH_2$

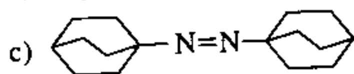
c) Xiclohexanon → (vòng 7 cạnh chứa NH)

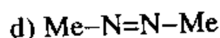
9.36. Hãy tổng hợp N-etyl-3-hexylamin (1-etylbutyl etylamin) từ các hợp chất hữu cơ chứa không nhiều hơn 3C.

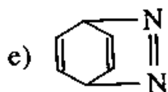
9.37. Hãy sắp xếp các hợp chất azo dưới đây theo thứ tự giảm dần tốc độ nhiệt phân tạo nitơ, giải thích:

a) $PhCH_2{-}N{=}N{-}CH_2Ph$







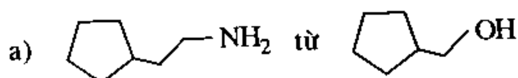


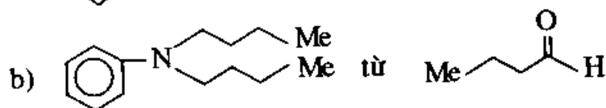
9.38. Các nitrin kiểu RCH_2CN khi có mặt bazơ mạnh như liti amiđua sẽ tham gia vào phản ứng cộng hợp tương tự ngưng tụ anđol. Khi thuỷ phân sản phẩm tạo thành của phản ứng bằng axit loãng sẽ nhận được xianxeton $RCH_2COCH(CN)R$.

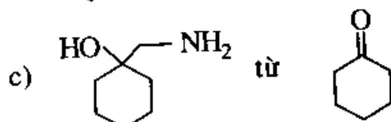
a) Hãy cho biết các giai đoạn của phản ứng và cơ chế.

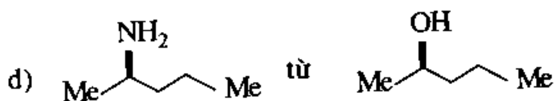
b) Hãy đưa ra sơ đồ áp dụng phương pháp này để tổng hợp xeton vòng lớn có công thức chung $(CH_2)_nC{=}O$ từ đinitrin kiểu $(CH_2)_n(CN)_2$.

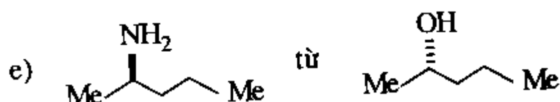
9.39. Hãy tổng hợp các hợp chất sau (có thể qua một số giai đoạn):



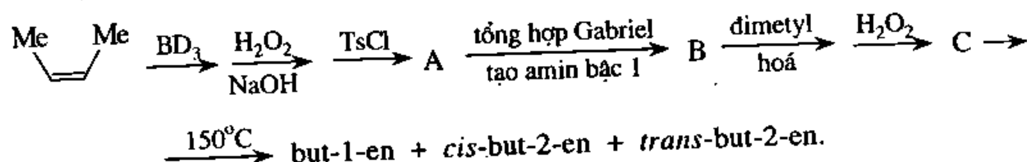






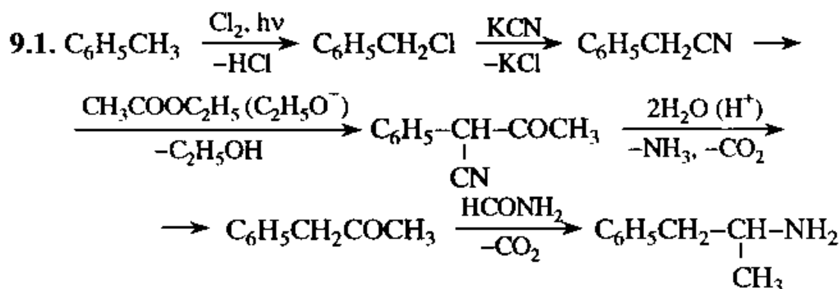


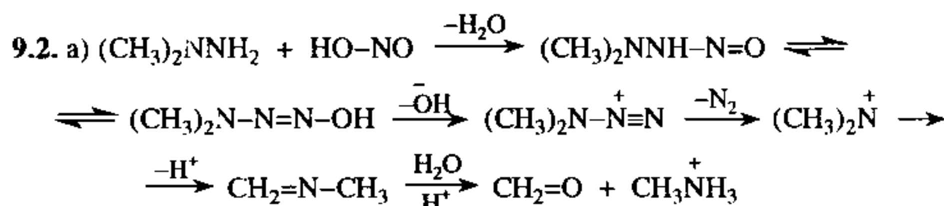
9.40. Hãy xác định các chất A, B, C trong dãy phản ứng sau:



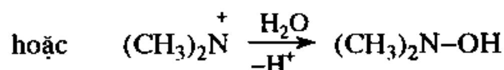
$\xrightarrow{150^oC}$ but-1-en + *cis*-but-2-en + *trans*-but-2-en.

II. HƯỚNG DẪN GIẢI





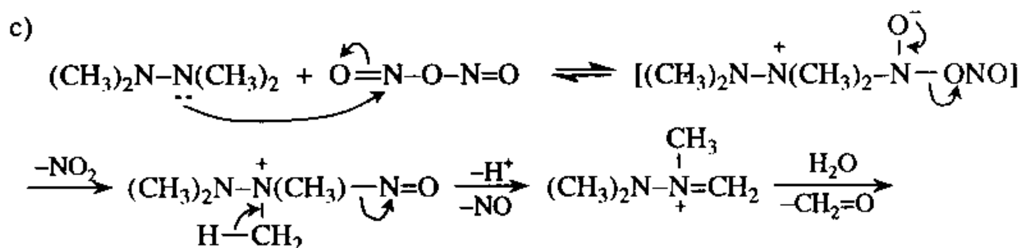
hoặc

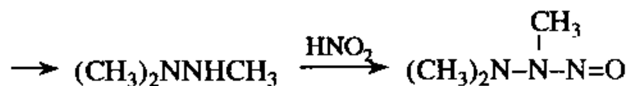


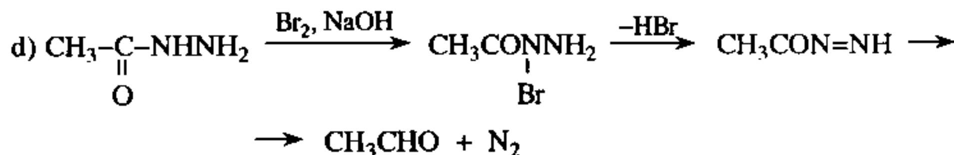
b)

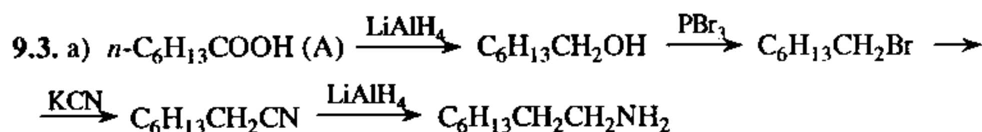


c)

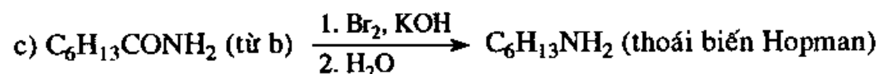


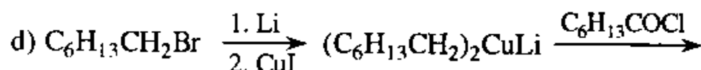


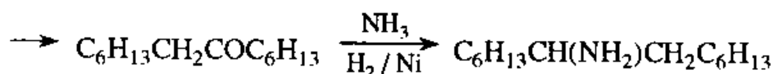


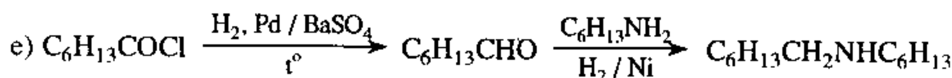


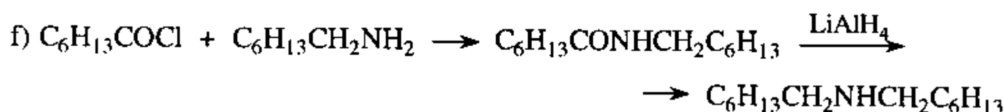


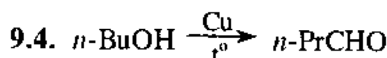


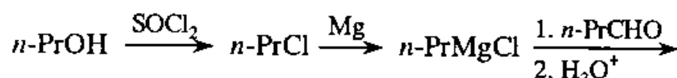


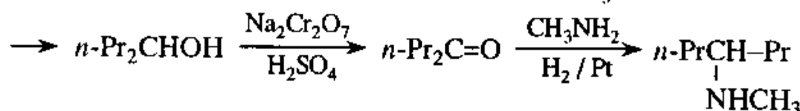


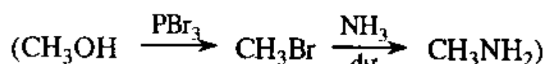


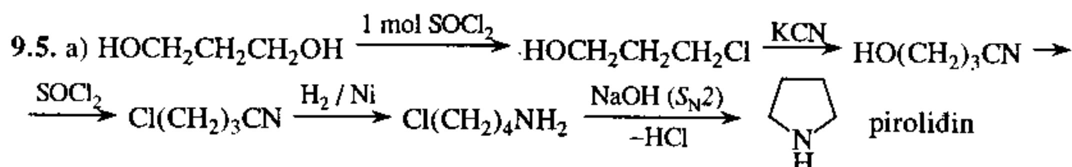


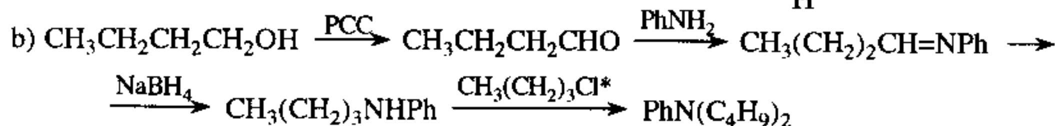


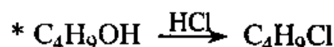


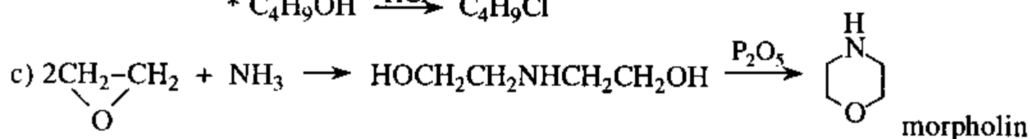


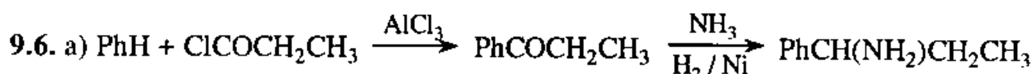




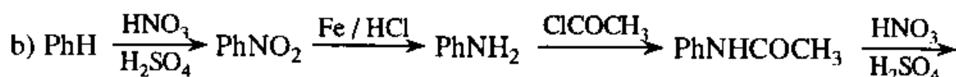


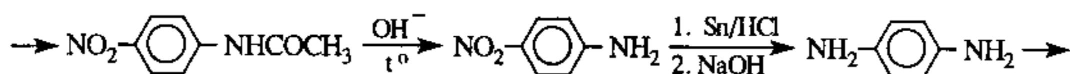


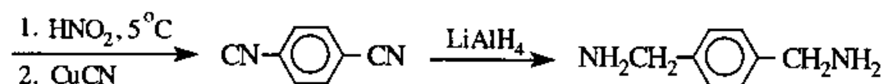




(khử hợp chất cacbonyl có mặt NH_3 cho amin bậc 1)







c) $PhH \xrightarrow[2.\ Mg/ete]{1.\ Br_2/Fe} PhMgBr \xrightarrow[2.\ H^+]{1.\ CO_2} PhCOOH \xrightarrow{SOCl_2} PhCOCl$

$PhNH_2 + PhCOCl \longrightarrow PhNHCOPh \xrightarrow{LiAlH_4} PhNHCH_2Ph$

d) $PhH \xrightarrow[2.\ Cl_2/Fe]{1.\ HNO_3/H_2SO_4} m\text{-}ClC_6H_4NO_2 \xrightarrow{Sn/NaOH} m\text{-}ClC_6H_4\text{-}NH\text{-}NH\text{-}C_6H_4Cl\text{-}m \longrightarrow$

$\xrightarrow[2.\ OH^-]{1.\ HCl/t^o} NH_2\text{-}C_6H_3(Cl)\text{-}C_6H_3(Cl)\text{-}NH_2 \xrightarrow[2.\ H_3PO_2]{1.\ HNO_2,\ 5^oC} o\text{-}ClC_6H_4\text{-}C_6H_4Cl\text{-}o$

e) $PhNHCOCH_3 \xrightarrow{Br_2} p\text{-}BrC_6H_4NHCOCH_3 \xrightarrow[t^o]{NaOH} p\text{-}BrC_6H_4NH_2 \xrightarrow[5^oC]{HNO_2} p\text{-}BrC_6H_4\overset{+}{N_2}\overset{-}{X} \longrightarrow$

$\xrightarrow{C_6H_5NH_2} Br\text{-}C_6H_4\text{-}N{=}N\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2$

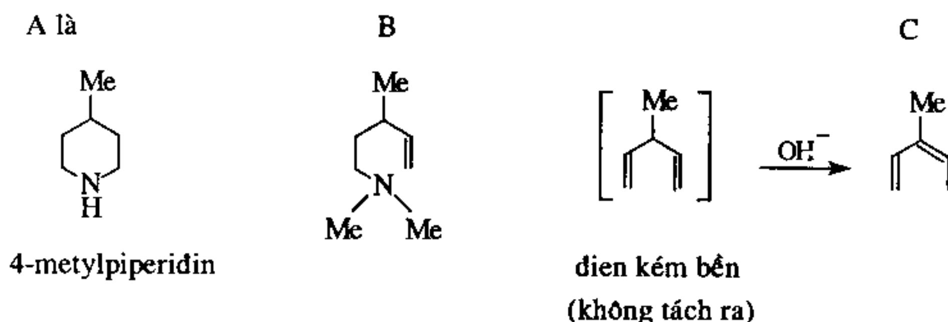
f) $PhH \xrightarrow[AlCl_3]{C_2H_5Br} PhCH_2CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} CH_3CH_2\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2 \xrightarrow{NBS}$

$\longrightarrow CH_3CHBr\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2 \xrightarrow{NH_3\ dư} CH_3\text{-}CH(NH_2)\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2$

g) $PhMgBr \xrightarrow[2.\ H^+]{1.\ etilen\ oxit} PhCH_2CH_2OH \xrightarrow{KMnO_4} PhCH_2COOH \longrightarrow$

$\xrightarrow[2.\ MeNH_2]{1.\ SOCl_2} PhCH_2CONHCH_3 \xrightarrow{LiAlH_4} PhCH_2CH_2NHCH_3$

9.7. A có một yếu tố không bão hoà, anken B còn lại N và tất cả C, vậy A phải là amin dị vòng bậc hai (phản ứng với hai đương lượng MeI). C có mạch 5C vậy A là vòng 6 cạnh có nhóm thế Me. Vị trí của Me ở C3 của đien nói lên nhóm Me gắn với C thứ 3 của vòng 5 cacbon. Như vậy đien phải là 3-metylpenta-1,4-đien, nhưng OH^- xúc tác chuyển vị thành đien liên hợp C bền hơn. Vậy:

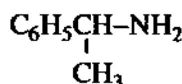


9.8. a) $CH_2=CH_2$ anken ít bị thế nhất.

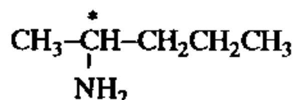
b) $CH_3CH_2CH_2CH=CH_2$

c) Là sản phẩm Zaixep $PhCH=CH_2$ chứ không phải sản phẩm Hopman $CH_2=CH_2$. Việc tăng mạnh tính axit của H_β benzylic và tính bền của anken liên hợp đã ảnh hưởng đến hướng phản ứng.

9.9. Hợp chất có 4 yếu tố không bão hoà chứng tỏ có vòng benzen. Hợp chất này là amin bậc một vì tan trong HCl giải phóng N_2 khi phản ứng với HNO_2. Hai C còn lại và NH_2 phải hình thành nửa trung tâm không trùng vật ảnh. Vậy chất đó là:



9.10. a) Dựa vào phản ứng ozon phân ta có anken là pent-1-en. Đó là amin bậc một vì phản ứng với ba đương lượng MeI để cho ion amoni bậc 4. Amin có thể phân huỷ và NH_2 liên kết với C*, hợp chất sẽ là:



Một amin khác là $CH_3(CH_2)_4NH_2$ cũng cho cùng một anken nhưng không quang hoạt.

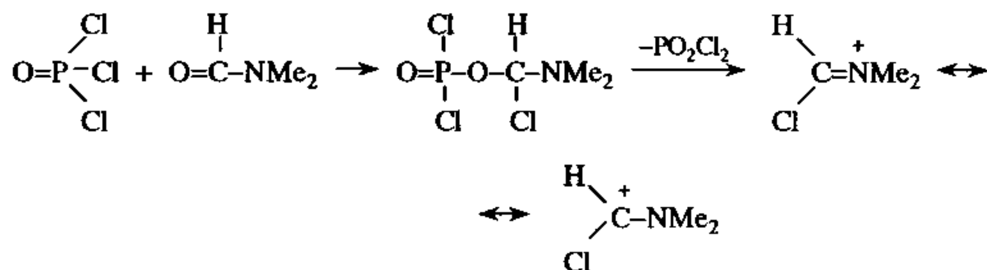
b) Vì chỉ phản ứng với một đương lượng MeI nên đó là amin bậc ba. Anken nhận được là propen nên có mạch 3C gắn với N, đó là *n*-Pr hoặc *iso*-Pr cùng với hai nhóm metyl. Hợp chất đó là $C_3H_7NMe_2$. Cấu trúc của C_3H_7 không nhất thiết phải biết.

c) Hợp chất là amin bậc hai vì phản ứng với hai đương lượng MeI. Sự hình thành lần lượt etilen và propilen cho thấy hợp chất có cấu tạo $C_3H_7NHC_2H_5$.

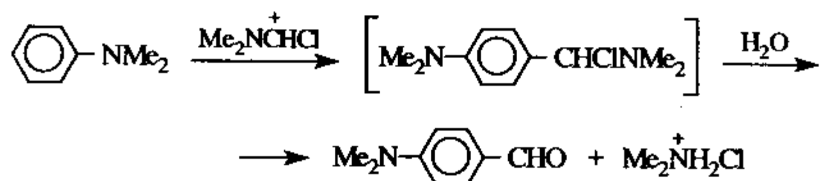
9.11. a) Sản phẩm của phản ứng với N,N-dimetylanilin là:



b) Tác nhân electrophin là ion cloimoni được hình thành như sau:

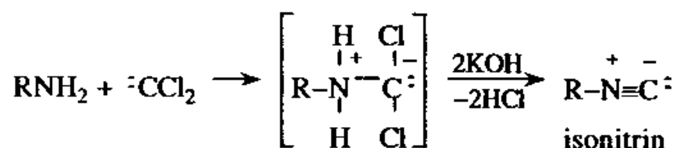


Tác nhân này phản ứng với amin ở vị trí *para*, hình thành hợp chất trung gian không bền, bị thuỷ phân cho andehit:

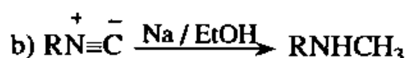


9.12. a) $CHCl_3 + KOH \rightarrow :CCl_2 + KCl + H_2O$





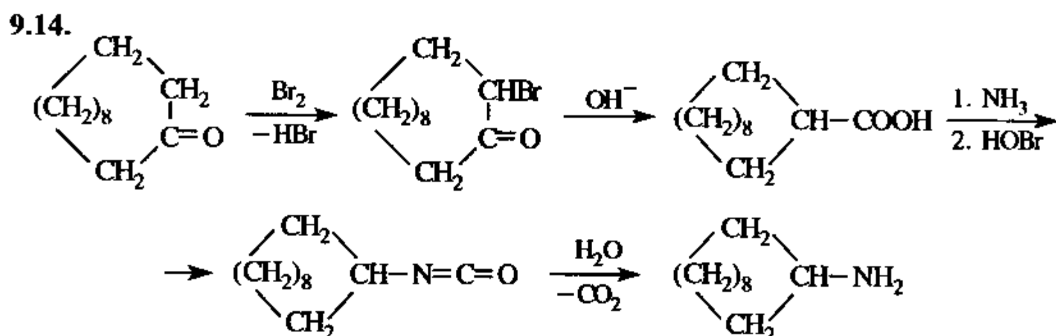




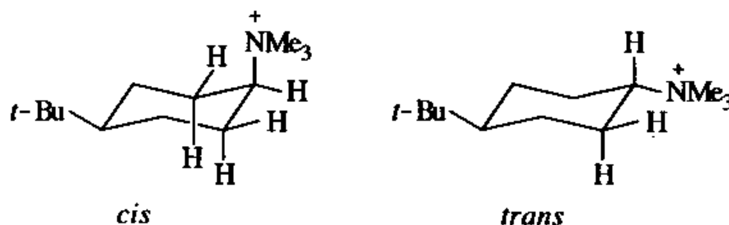
c) Ứng dụng của phản ứng này là dùng để chuyển amin bậc một RNH_2 thành metylamin bậc hai $RNHCH_3$.

9.13. Đó là tách loại Zaixep, không phải tách loại Hopman. Ở đây có hai loại H_β bậc một: đó là CH_3CH_2– và CH_3– của *t*-butyl. Trong trường hợp này yếu tố axit không phải là chủ yếu. Tách loại từ nhóm *t*-butyl là ưu thế về mặt thống kê (9H so với 3H) và cũng do tạo thành anken bền hơn.

9.14.



9.15.



Đồng phân *trans* có nhóm $\overset{+}{N}Me_3$ ở vị trí *equatorial* nên không thể tách được.

9.16.

a) Có ba dạng H_β khác nhau. Sản phẩm chính là tách H^1_β:

$(CH_3)_2\overset{3}{C}HCH_2\overset{+}{N}Me_2\overset{2}{C}H(\overset{1}{C}H_3)CH_2CH_3 \xrightarrow{-H^1} CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$

$\xrightarrow{-H^2} CH_3CH{=}CHCH_3$

$\xrightarrow{-H^3} CH_3{-}C(CH_3){=}CH_2$

b) Không có H_β, OH^- thế vào Me để cho MeOH và $PhNMe_2$.

c) Có hai H_β khác nhau. Có thể có hai sản phẩm:

$C_6H_{11}{-}\overset{+}{N}Me_2CH_2CH_2CH_3 \rightarrow$ cyclohexen $+ Me_2NCH_2CH_2CH_3$

$\rightarrow CH_2{=}CH{-}CH_3 + C_6H_{11}{-}NMe_2$

9.17. A là amin bậc hai, có một yếu tố không bão hoà nên A là hợp chất dị vòng chứa nitơ. Sự tách đien không phân nhánh chứng tỏ nhóm R trên vòng phải ở vị trí C_α và không có nhóm thế. Có hai khả năng: một là có hai nhóm thế là 2-Me và 6-Et; hai là 2-*n*-Pr.

Nếu là 2-Et-6-Me-piperiđin thì sẽ nhận được octa-1,6-đien. Vì vậy A là 2-*n*-propyl-piperiđin.

2-$CH_2CH_2CH_3$-piperiđin (N–H) $\xrightarrow{1.\ MeI;\ 2.\ Ag_2O/t^o}$ $CH_2{=}CH(CH_2)_3CH(NMe_2)CH_2CH_2CH_3$ $\xrightarrow{1.\ MeI;\ 2.\ Ag_2O/t^o}$ octa-1,4-đien + octa-1,5-đien

9.18. (bixiclic NMe) $\xrightarrow{CH_3I}$ ($\overset{+}{N}Me_2$) I^- $\xrightarrow{AgOH,\ t^o}$ (xiclohexen–NMe_2) $\xrightarrow{CH_3I}$ (xiclohexen–$\overset{+}{N}Me_3$) I^- $\xrightarrow{AgOH,\ t^o}$ (xiclohexađien)

9.19. a) Ta có sơ đồ:

A → B → C → D → E

A → F → G → H ← E

G + PhCHO → PhCHOHPh

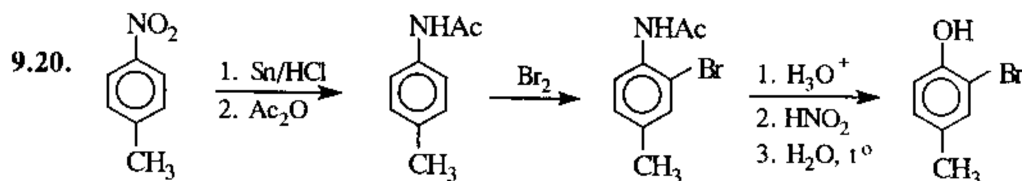
Như vậy: G = PhMgBr; F = PhBr; A = C_6H_6; B = $C_6H_5NO_2$;

C = $C_6H_5NH_2$; D = $C_6H_5\overset{+}{N}_2Cl^-$; E = C_6H_5CN; H = $C_6H_5COC_6H_5$

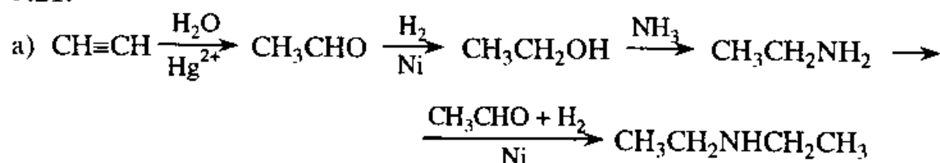
b) L : $CH_2{=}CH{-}CH_2CH_2\overset{+}{N}Me_3$ K : $CH_2{=}CHCH_2CH_2NMe_2$

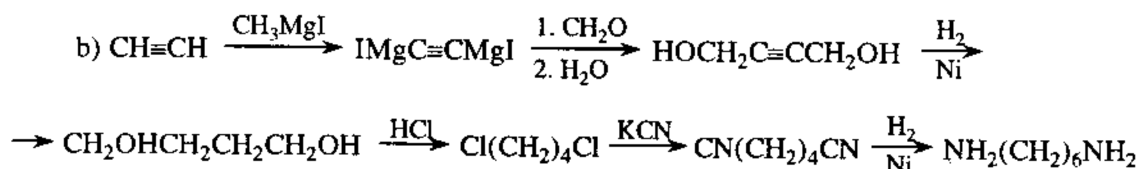
J: pyrroliđin–$\overset{+}{N}(CH_3)_2$ I^- I: pyrroliđin (N–H)

9.20.

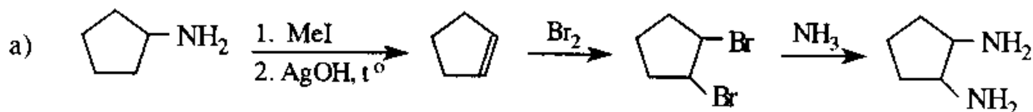


9.21.

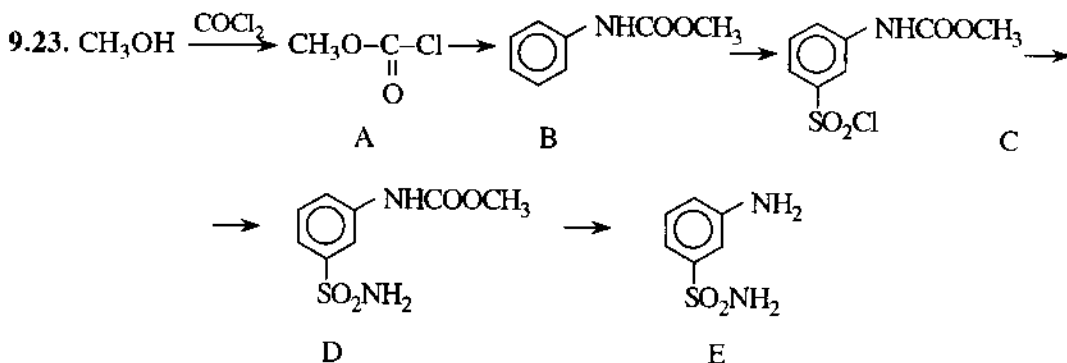




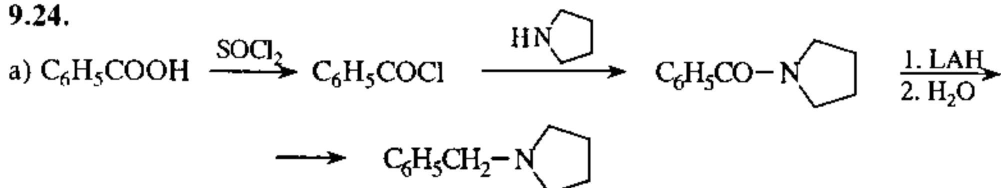
9.22.

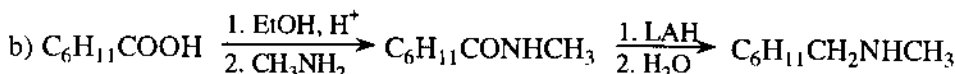






9.24.





9.25.

a) C_4H_9Br + (kali phtalimit, C₆H₄(CO)₂NK) $\xrightarrow{DMF}$ $C_6H_4(CO)_2NC_4H_9$ $\xrightarrow{NH_2NH_2}$ $C_4H_9NH_2$ + $C_6H_4(CO)_2(NH)_2$

b) và d) Tổng hợp được.

c) Xảy ra phản ứng tách.

e) Amin bậc hai, không tổng hợp được.

f) Aryl halogenua, không tổng hợp được.

9.26. Từ dữ kiện đã cho ta có sơ đồ sau:

A (amit) → B (amin I) → C (ancol I hoặc II) → D (anđehit, xeton)

B (amin I) + D → E (imin)

E (imin) → F (amin bậc II) → G (muối amoni bậc 4) → H (hiđroxit amoni bậc 4)

H → amin III + propen

Như vậy:

	A	B	C	D	E
	$PrCONH_2$	$PrNH_2$	PrOH	EtCHO	PrN=CHEt
hoặc	i-$PrCONH_2$	i-$PrNH_2$	i-PrOH	CH_3COCH_3	i-$PrN{=}CMe_2$

F : PrNHPr ; G : $Pr_2\overset{+}{N}Me_2I^-$; H : $Pr_2\overset{+}{N}Me_2OH^-$; I : $PrNMe_2$

$\bar{O}H$ + $CH_3-CH(H)-CH_2-\overset{+}{N}(Me)_2-Pr$

$\bar{O}H$ + $H-CH_2-CH(CH_3)-\overset{+}{N}(Me)_2-i\text{-}Pr$

$\longrightarrow H_2O + CH_2{=}CH-CH_3 + PrNMe_2$ hoặc i-$PrNMe_2$

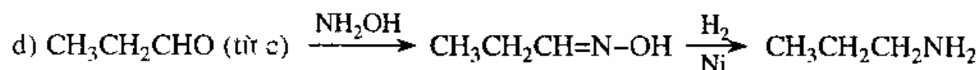
9.27.

a) $CH_3CH_2I \xrightarrow{KCN} CH_3CH_2CN \xrightarrow[Ni]{H_2} CH_3CH_2CH_2NH_2$

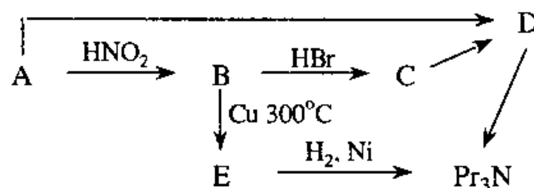
b) $CH_3CH_2I \xrightarrow[ete]{Mg} CH_3CH_2MgI \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ CH_2O} CH_3CH_2CH_2OH \longrightarrow$

$\xrightarrow{HBr} CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow{NH_3} CH_3CH_2CH_2NH_2$

c) $CH_3CH_2CH_2OH$ (từ b) $\xrightarrow{K_2Cr_2O_7} CH_3CH_2CHO \xrightarrow[Ni]{H_2,\ NH_3} CH_3CH_2CH_2NH_2$



9.28. Ta có sơ đồ sau:



Từ đó suy ra:



9.29.

a) Anilin có tính bazơ, tan trong dung dịch HCl.

b) Cho ống nghiệm vào chậu đá, thêm $NaNO_2$ và HCl. Cả hai hợp chất đều hình thành muối điazoni, nhưng hợp chất từ anilin bền hơn và cho màu đậm với β-naphtol. $C_6H_{11}\overset{+}{N}_2$ không bền, tách nitơ được xác định bằng sự sủi bọt.

c) Thêm dung dịch $AgNO_3$, muối clorua cho ngay kết tủa AgCl.

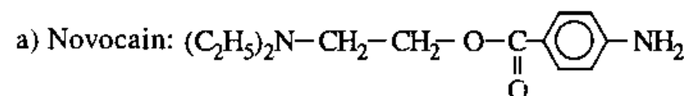
d) $Me_4N^+OH^-$ là bazơ mạnh, dung dịch của nó làm xanh quỳ đỏ. Nó cũng cho kết tủa trắng $Ba(OH)_2$ khi thêm $BaCl_2$. Hợp chất kia là aminoancol, có tính chất cộng hoá trị.

e) Thêm $NaNO_2$ và dung dịch HCl. Amin bậc hai PhNHMe cho kết tủa nitrosamin không tan trong axit, amin bậc 3 bị nitroso hoá nhân thơm cho hợp chất còn tính amin p-O=N–$C_6H_4NMe_2$ tan trong axit.

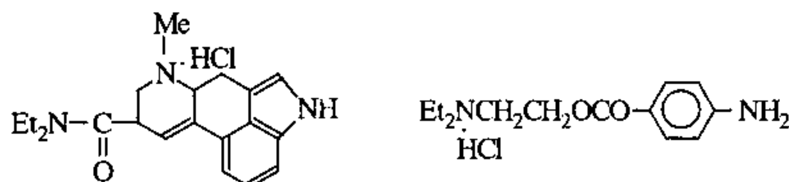
f) Thêm NaOH đặc và đun nóng hỗn hợp. $Me_3NH^+Cl^-$ được biến đổi thành bazơ tự do dễ bay hơi NMe_3, nhận biết bởi mùi điển hình giống amoniac. Hợp chất kia không phản ứng.

g) Thêm dung dịch $BaCl_2$; $(PhNH_3)_2SO_4$ là muối sunfat sẽ cho kết tủa trắng $BaSO_4$. Hợp chất kia là sunfonat không cho kết tủa với $BaCl_2$.

9.30.

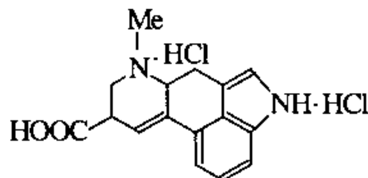


b) Sản phẩm tạo thành khi tác dụng với HCl theo tỉ lệ 1 : 1



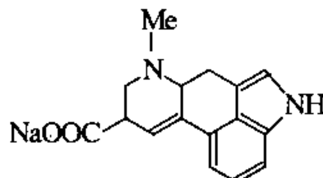
c) Thuỷ phân bằng HCl:





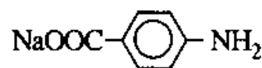






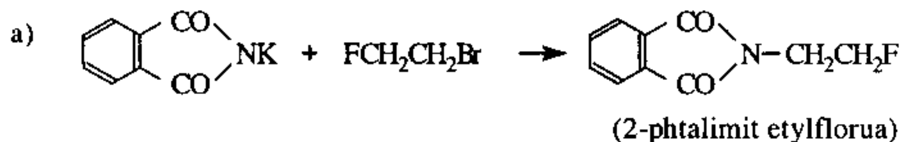
Thuỷ phân bằng NaOH: Et_2NH





9.31.

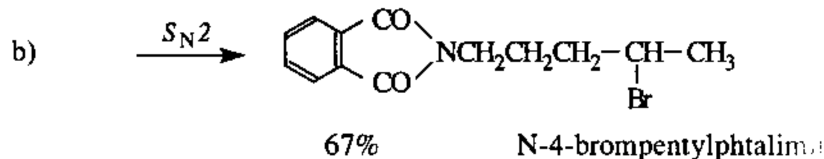
a)



(2-phtalimit etylflorua)

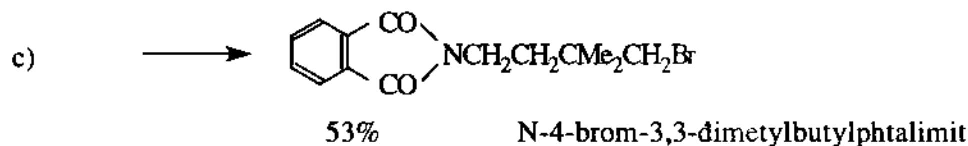
ankyl bromua hoạt động hơn ankyl florua.

b)



67% N-4-brompentylphtalimit

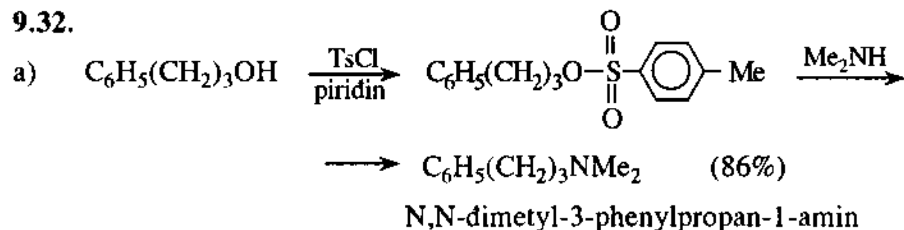
c)



53% N-4-brom-3,3-đimetylbutylphtalimit

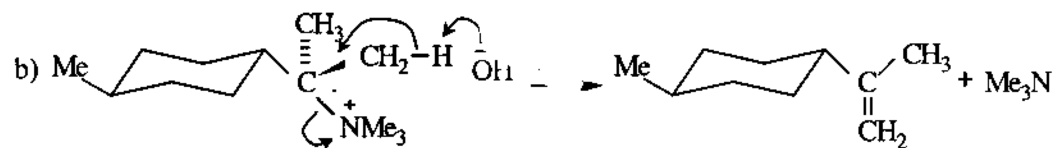
9.32.

a)



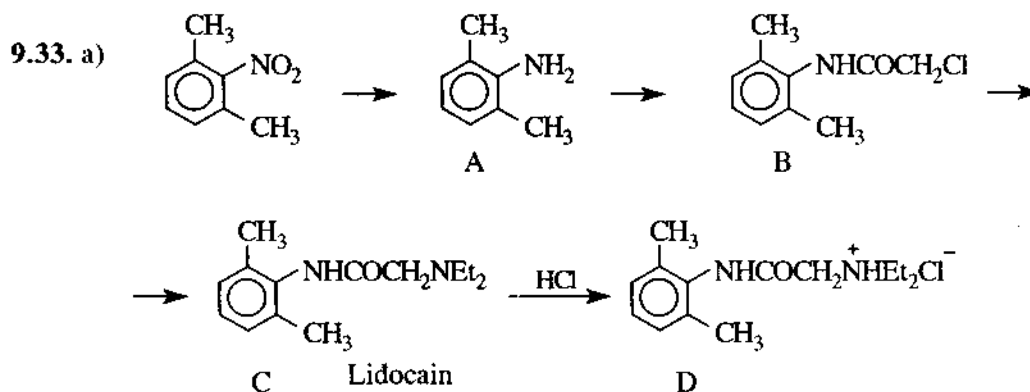
N,N-đimetyl-3-phenylpropan-1-amin

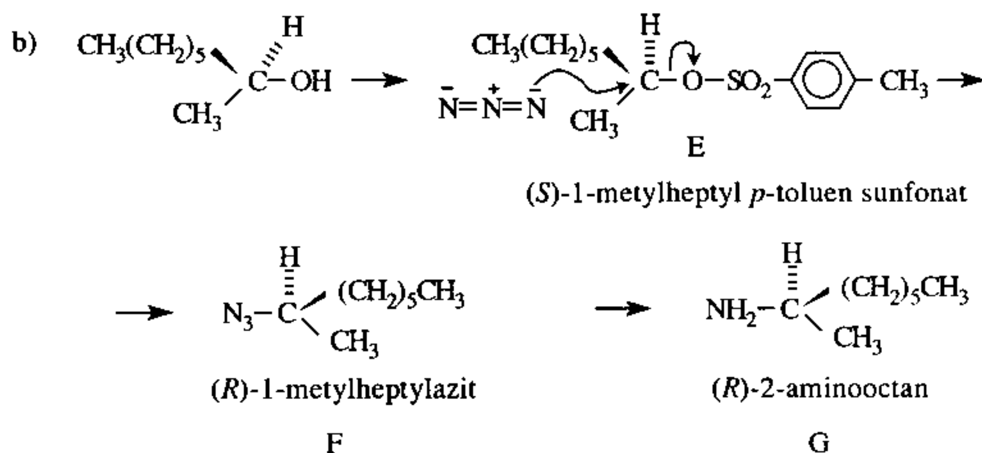
b)

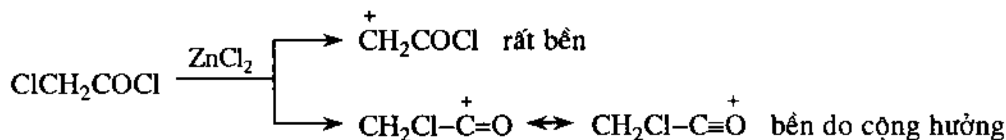


trans-1-isopropenyl-4-metyl xiclohexan

9.33. a)



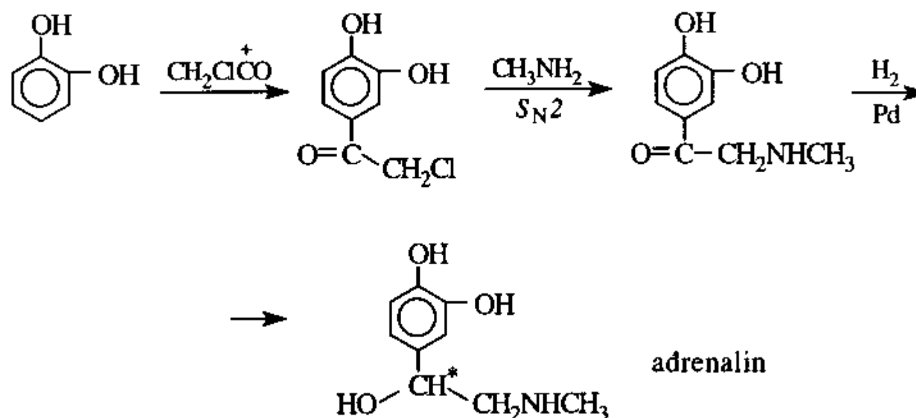




9.34. Khi cho $ClCH_2COCl$ tác dụng với $ZnCl_2$ có thể hình thành hai cacbocation sau:

$$ClCH_2COCl \xrightarrow{ZnCl_2} \begin{cases} \overset{+}{C}H_2COCl & \text{rất bền} \\ CH_2Cl-\overset{+}{C}=O \leftrightarrow CH_2Cl-C\equiv\overset{+}{O} & \text{bền do cộng hưởng} \end{cases}$$

Vì vậy $CH_2Cl-\overset{+}{C}=O$ sẽ tương tác với catechol:



9.35.

a) $CH_2{=}CHCH_2Br \xrightarrow[DMSO]{KCN} CH_2{=}CHCH_2CN \xrightarrow[ete]{\text{LAH dư}} CH_2{=}CH{-}CH_2CH_2NH_2$

b) $Me_3CCH_2Br \xrightarrow[ete]{Mg} Me_3CCH_2MgBr \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ CO_2} Me_3CCH_2COOH \xrightarrow{SOCl_2}$

$\longrightarrow Me_3CCH_2COCl \xrightarrow{NH_3} Me_3CCH_2CONH_2 \xrightarrow[Br]{NaOH} Me_3CCH_2NH_2$

c) Cyclohexanone $\xrightarrow{NH_2OH}$ cyclohexanone oxime (=N–OH) $\xrightarrow{H^+}$ =N–$\overset{+}{O}H_2$ $\longrightarrow$ ring-expanded cation (N, $\overset{+}{C}$) $\xrightarrow{HOH}$

$\longrightarrow$ (N=C–$\overset{+}{O}$H–H) $\xrightarrow{-H^+}$ (N=C–OH) $\rightleftharpoons$ (NH, C=O) $\xrightarrow[ete]{LAH}$ (NH)

9.36.

$CH_3CH_2CHO \xrightarrow[2.\ H_2O,\ H^+]{1.\ C_3H_7MgBr} CH_3CH_2CHOHC_3H_7 \xrightarrow{H_2CrO_4} CH_3CH_2COC_3H_7 \longrightarrow$

$\xrightarrow[H_2,\ Ni]{C_2H_5NH_2} CH_3CH_2CH(NHC_2H_5)C_3H_7$

9.37. Có thể sắp xếp theo thứ tự sau:

e >> a > b >> d > c

Hợp chất (e) có khả năng phản ứng đặc biệt bởi vì khi phân huỷ nó sẽ tạo thành hai hợp chất bền vững là benzen và nitơ. Khả năng phản ứng của (a) là do tạo thành gốc benzyl tương đối bền, hợp chất (b) ít khả năng phản ứng hơn (a) nhưng hoạt động hơn (d) vì tạo thành gốc bậc ba. Hợp chất (c) không đồng phẳng nên kém bền.

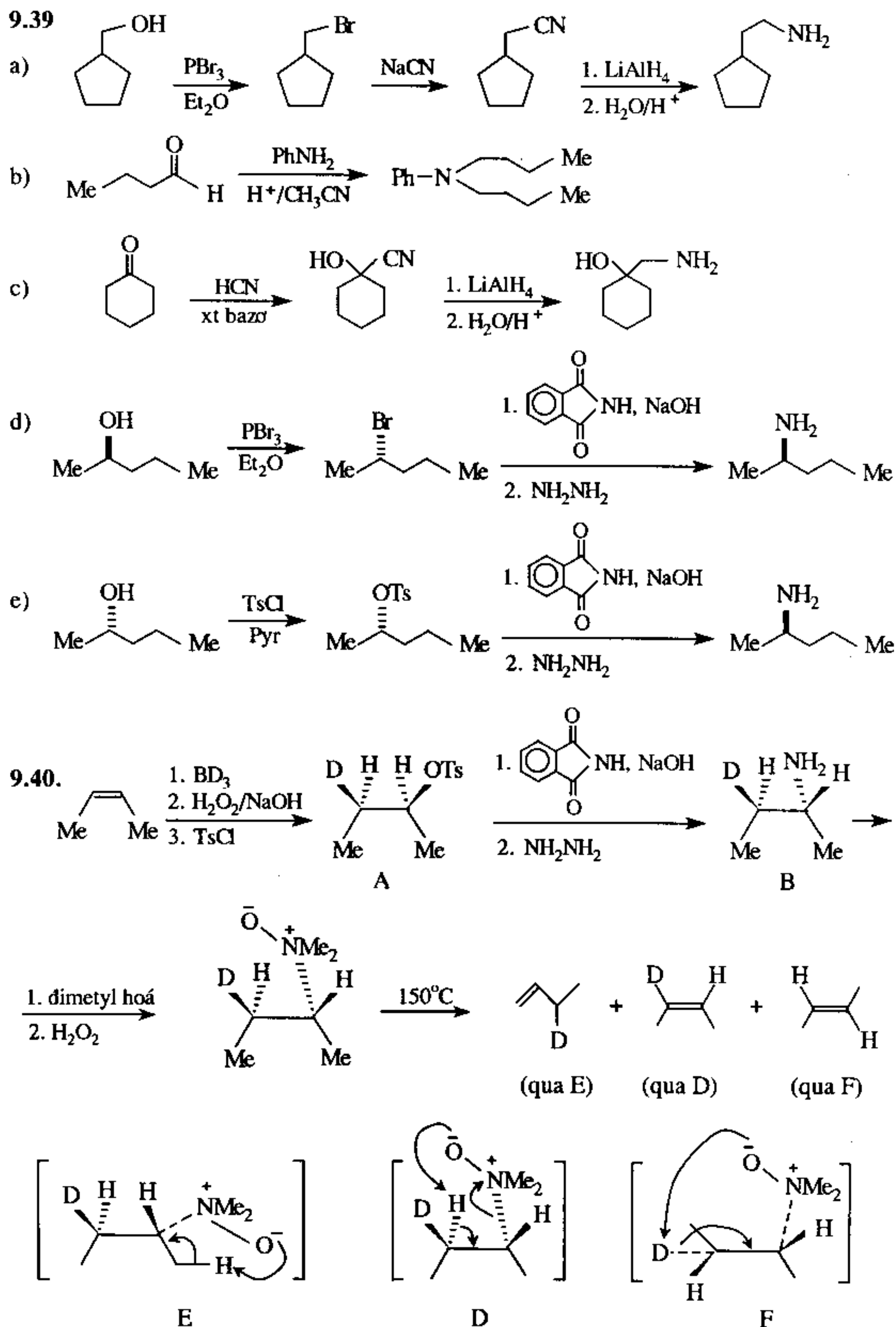
9.38.

a) $RCH_2CN \xrightarrow{LiNH_2} R\bar{C}HCN \xrightarrow{RCH_2C{\equiv}N} RCH_2{-}C({=}N^-){-}CH(CN){-}R \longrightarrow$

$\longrightarrow R{-}CH_2{-}C({=}HN){-}\bar{C}(CN){-}R \xrightarrow{H_2O,\ H^+} R{-}CH_2{-}C({=}O){-}CH(CN){-}R$

b) $(CH_2)_n(CH_2CN)_2 \xrightarrow{LiNH_2} \left[(CH_2)_n(\bar{C}HCN)(CH_2CN)\right] \longrightarrow \left[(CH_2)_n(\bar{C}{-}CN)(C{=}NH)(CH_2)\right] \longrightarrow$

$\xrightarrow{H_2O,\ H^+} (CH_2)_n(CHCN)(C{=}O)(CH_2) \xrightarrow{H_2O,\ H^+} (CH_2)_n(CHCOOH)(C{=}O)(CH_2) \xrightarrow[-CO_2]{t^o} (CH_2)_{n+2}\ C{=}O$


9.39
a)
OH
PBr_3
Et_2O
Br
NaCN
CN
1. $LiAlH_4$
2. H_2O/H^+
NH_2
b)
Me
O
H
$PhNH_2$
H^+/CH_3CN
Ph−N
Me
Me
c)
O
HCN
xt bazơ
HO
CN
1. $LiAlH_4$
2. H_2O/H^+
HO
NH_2
d)
OH
Me
Me
PBr_3
Et_2O
Br
Me
Me
1.
NH, NaOH
2. NH_2NH_2
NH_2
Me
Me
e)
OH
Me
Me
TsCl
Pyr
OTs
Me
Me
1.
NH, NaOH
2. NH_2NH_2
NH_2
Me
Me
9.40.
Me
Me
1. BD_3
2. H_2O_2/NaOH
3. TsCl
D H H OTs
Me Me
A
1.
NH, NaOH
2. NH_2NH_2
D H NH_2 H
Me Me
B
1. đimetyl hoá
2. H_2O_2
$\bar{O}$
$\overset{+}{N}Me_2$
D H H
Me Me
150°C
D
D H
H
H
(qua E)
(qua D)
(qua F)
D H H
$\overset{+}{N}Me_2$
O^-
H
E
$\bar{O}$
$\overset{+}{N}Me_2$
D H H
D
$\bar{O}$
$\overset{+}{N}Me_2$
H
D
H
F

Chương 10. HỢP CHẤT TẠP CHỨC

I. BÀI TẬP

10.1. Hãy điều chế valin (Val) $Me_2CHCH\overset{+}{N}H_3COO^-$ bằng:

a) Phản ứng Hell - Volhard - Zelinski.

b) Amin hoá khử.

c) Tổng hợp Gabriel.

10.2. Từ dietylmalonat (DEM) hãy điều chế:

a) Methionin (Met) $MeSCH_2CH_2CH\overset{+}{N}H_3COO^-$

b) Axit aspartic (Asp) $HOOCCH_2CH\overset{+}{N}H_3COO^-$

10.3. Hãy viết sơ đồ tổng hợp:

a) Leuxin từ ancol isobutylic.

b) Lysin từ 1,4-đibrombutan.

c) Prolin từ axit ađipic.

d) Axit glutamic từ axit α-xetoglutaric.

10.4. Khi thuỷ phân hoàn toàn pentapeptit người ta nhận được 3 mol glyxin, 1 mol alanin và 1 mol phenylalanin. Nếu thuỷ phân không hoàn toàn thì nhận được H-Ala-Gly-OH và H-Gly-Ala-OH. Hãy cho biết cấu trúc của peptit nếu biết rằng không tìm thấy nitơ theo Van-Xlaica.

10.5. Viết phản ứng của đixiclohexylcacbođiimit (DCC) với RCOOH. Lấy sản phẩm cho tác dụng với $R'NH_2$ và giải thích loại phản ứng này.

10.6. Hãy tổng hợp metyleste của alanylglyxin khi dùng DCC.

10.7. "Anhiđrit Leikxa" nhận được từ glyxin, khi cho tác dụng với nước trong dung dịch $CHCl_3$ sẽ tách loại CO_2 và chuyển thành polime. Hãy giải thích quá trình xảy ra phản ứng này và viết công thức cấu tạo của polime $(C_2H_3ON)_x$.

10.8. Somatostatin là tetrađecapeptit. Trật tự của amino axit được xác định bởi sự kết hợp thoái biến Edman và thực nghiệm thuỷ phân enzim. Dựa trên các dữ kiện sau đây hãy đưa ra cấu trúc bậc 1 của somatostatin.

a) Thoái biến Edman cho PTH-Ala.

b) Thuỷ phân chọn lọc được các peptit sau: Phe-Trp; Thr-Ser-Cys; Lys-Thr-Phe; Thr-Phe-Thr-Ser-Cys; Asn-Phe-Phe-Trp-Lys; Ala-Gly-Cys-Lys-Asn-Phe.

c) Somatostatin có cầu đisunfua.

10.9. Hãy cho biết sản phẩm của phản ứng mononitro hoá axit 5-metylfuran-2-cacboxylic.

10.10. Hãy trình bày cơ chế phản ứng của α-aminoaxit với ninhiđrin.

10.11. Tripeptit eixenin chứa một nhóm cacboxyl tự do, không phản ứng với đinitroflobenzen; khi thuỷ phân hoàn toàn cho hai mol axit *L*-glutamic, một mol *L*-alanin và một mol amoniac; còn với hiđrazin khan thì cho *L*-alanin nhưng không cho axit glutamic. Hãy viết công thức cấu trúc của eixenin.

10.12. Hãy chuyển etyl este của Z-Phe-Gly thành etyl este của Leu-Phe-Gly bằng phương pháp este hoạt động (Z là benzyloxicacbonyl).

10.13. Nếu chúng ta tổng hợp tripeptit Leu-Phe-Ser từ các aminoaxit theo phương pháp Strecke thì sẽ nhận được bao nhiêu đồng phân lập thể.

10.14. Hoàn chỉnh dãy phản ứng sau:

$$\text{Kali phtalimit} \xrightarrow{BrCH(COOEt)_2} A \xrightarrow[NaOEt]{(CH_2)_3Br_2} B \xrightarrow{\text{kali axetat}} C \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[2.\ H^+,\ t^o]{1.\ NaOH,\ t^o} D \xrightarrow{HCl} E \longrightarrow \text{prolin}$$

10.15. Hãy tổng hợp đipeptit glixylprolin.

10.16. Hãy cho biết sản phẩm được hình thành khi đun nóng β-aminoaxit (β-AA), γ-AA, δ-AA và ε-AA.

10.17. Hợp chất A có công thức $C_3H_7O_2N$ phản ứng với HNO_2 giải phóng N_2, với etanol / HCl cho hợp chất $C_5H_{11}O_2N$. Khi đun nóng, A cho B, $C_6H_{10}O_2N_2$.

Xác định công thức cấu tạo của A, viết các phương trình phản ứng, gọi tên B.

10.18. Trước đây người ta sử dụng α-xetoaxit và phenylhiđrazin để điều chế valin theo sơ đồ:

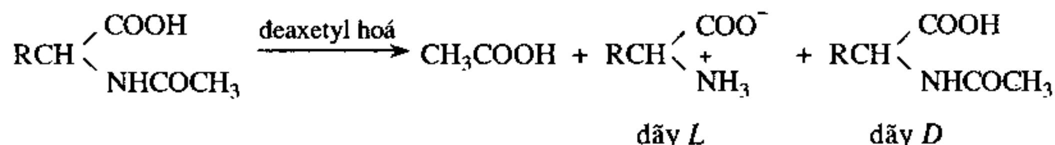
$$(CH_3)_2CH\text{–}COCOOH + NH_2NHC_6H_5 \longrightarrow \underset{\text{(imin)}}{\text{hiđrazon}} \xrightarrow{H_2\,/\,Pd}$$

$$\longrightarrow (CH_3)_2CH\text{–}CH(COOH)(NH_2) + C_6H_5NH_2$$

a) Hãy đưa ra cơ chế phản ứng hình thành imin bằng cách tương tự như trên với phenylhiđrazin. Các điều kiện pH cần thiết cho phản ứng này như thế nào? Tại sao?

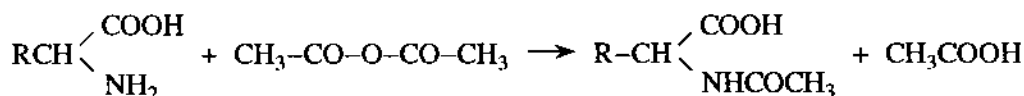
Giai đoạn tiếp theo của phản ứng là hiđro hoá xúc tác. Người ta có thể nhận được một đồng phân có tính quang hoạt của valin không? Hãy trình bày hai đồng phân của valin dưới dạng hình chiếu Fisơ, cho biết cấu hình của chúng (R, S) và chúng thuộc dãy nào (*D*, *L*)?

b) Phương pháp tách hỗn hợp raxemic nhờ enzim đeaxyl hoá. Các enzim này xúc tác cho phản ứng thuỷ phân axit amin N-axyl hoá theo phản ứng dưới đây (đeaxetyl hoá chọn lọc axit amin dãy *L*):



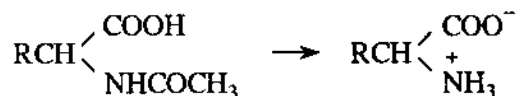
Hãy giải thích tại sao enzim lại cho phép tách đôi hỗn hợp raxemic? Tại sao lại chỉ phản ứng với một trong các đồng phân đó?

N-axetyl hoá valin raxemic được thực hiện bằng cách phản ứng với anhiđrit axetic:



Hãy viết cơ chế của phản ứng này và chỉ ra rằng phản ứng không đụng chạm đến nguyên tử cacbon bất đối.

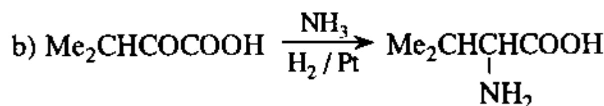
Viết cơ chế của phản ứng đeaxetyl hoá:



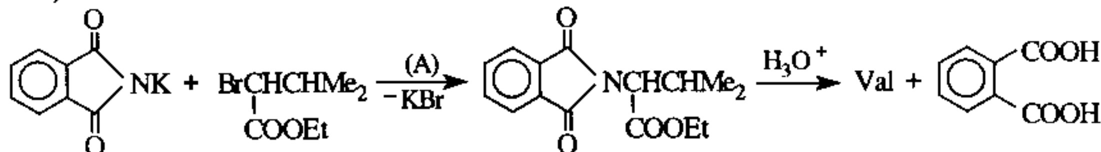
II. HƯỚNG DẪN GIẢI

10.1.

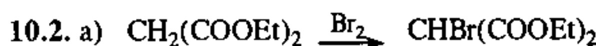


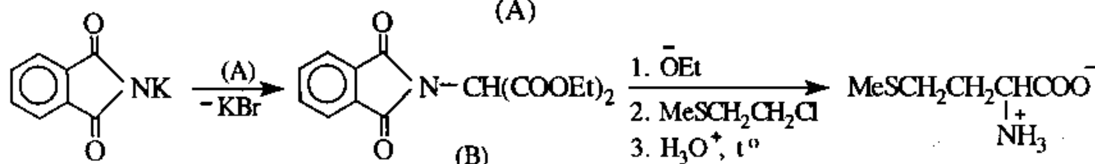


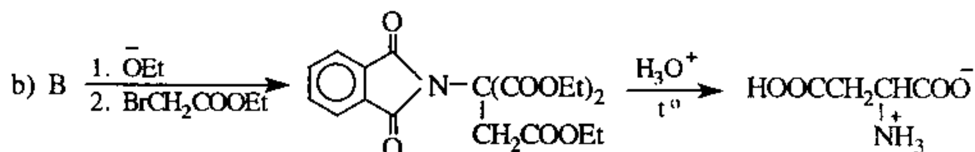
c)



10.2. a)

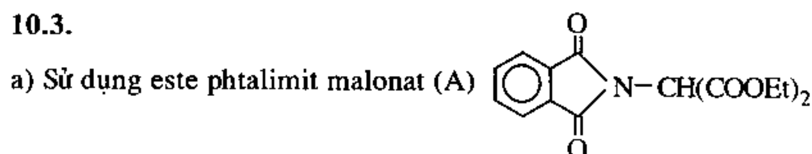


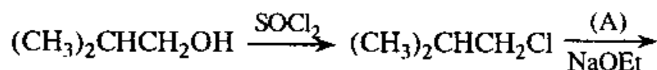


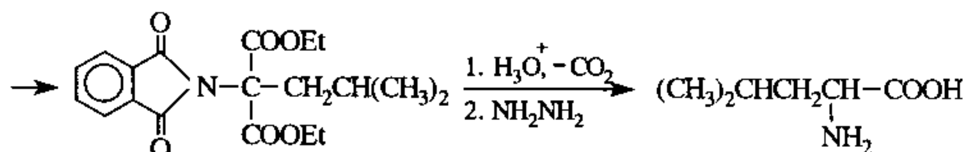


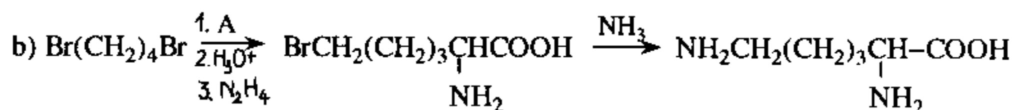
10.3.

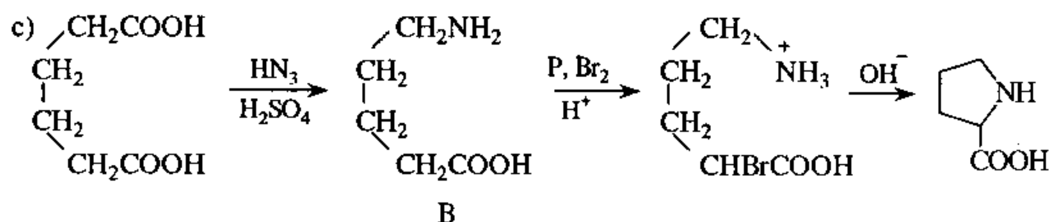
a) Sử dụng este phtalimit malonat (A)



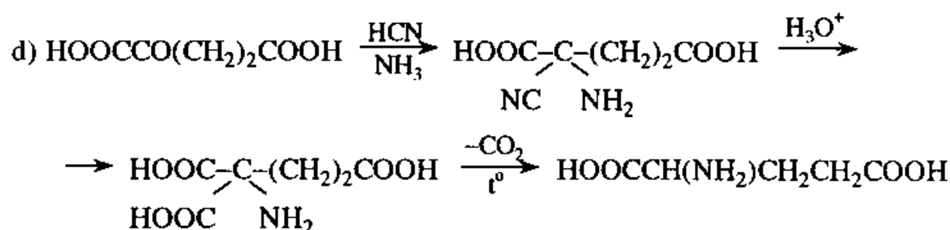






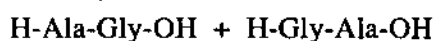




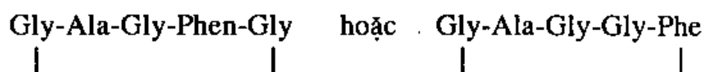


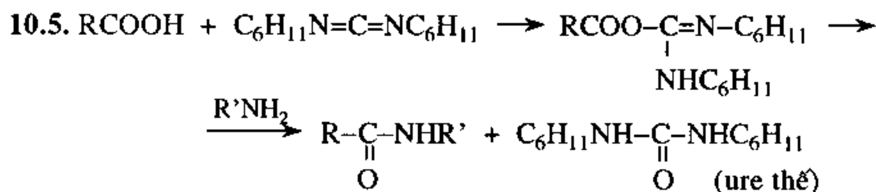






Điều này chứng tỏ alanin liên kết với hai đơn vị glyxin. Vì không tìm thấy nitơ theo Van-Xlaica nên trong pentapeptit không thể có nhóm NH_2 tự do. Có thể có hai cấu trúc sau:

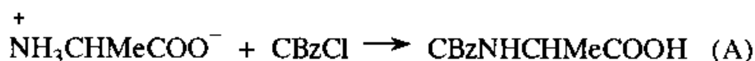


10.5. 

Đây là phản ứng *transaxyl* hoá, trong đó nhóm cacbonyl >C=O của axit được hoạt hoá cho sự tấn công nucleophin $R'NH_2$.

10.6. Gồm 4 giai đoạn:

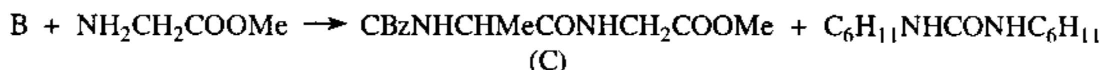
Giai đoạn 1: Bảo vệ đầu N của alanin:



Giai đoạn 2: Cho A phản ứng với DCC:



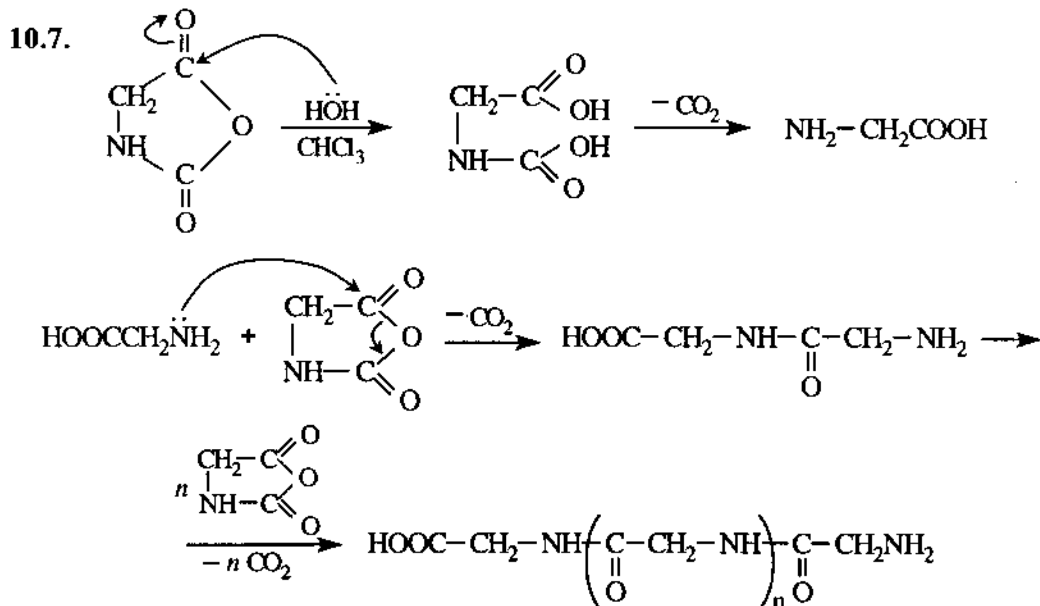
Giai đoạn 3: Cho B phản ứng với metyleste của glyxin:



Giai đoạn 4: Loại bỏ nhóm bảo vệ:



10.7.



10.8. Somatostatin có 14 aminoaxit. Thoái biến Edman cho dẫn xuất PTH-Ala xác định đầu N của aminoaxit. Khi thuỷ phân từng phần nhận được hexapeptit:

Ala-Gly-Cys-Lys-Asn-Phe

Dùng xuất phát điểm này để khảo sát tiếp sự nối nhau của các aminoaxit:

Ala-Gly-Cys-Lys-Asn-Phe

Asn-Phe-Phe-Trp-Lys

Phe-Trp

Lys-Thr-Phe

Thr-Phe-Thr-Ser-Cys

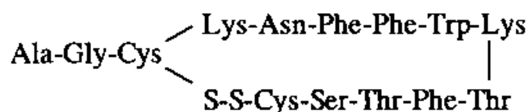
Thr-Ser-Cys

Nghĩa là:

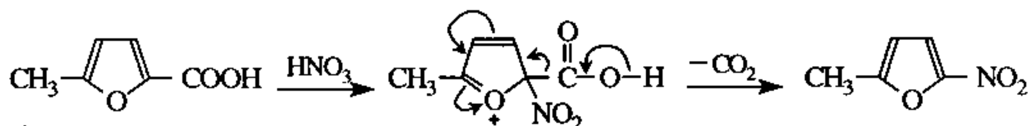
Ala-Gly-Cys-Lys-Asn-Phe-Phe-Trp-Lys-Thr-Phe-Thr-Ser-Cys

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

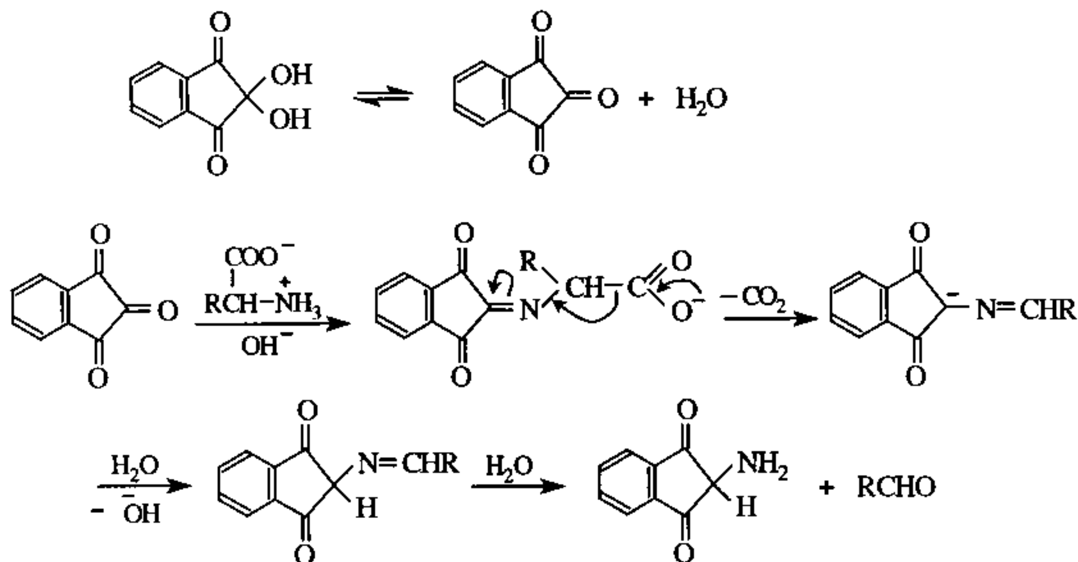
Cầu đisunfua trong somatostatin nằm giữa Cys 3 và Cys 14. Vậy cấu trúc bậc 1 của somatostatin là:

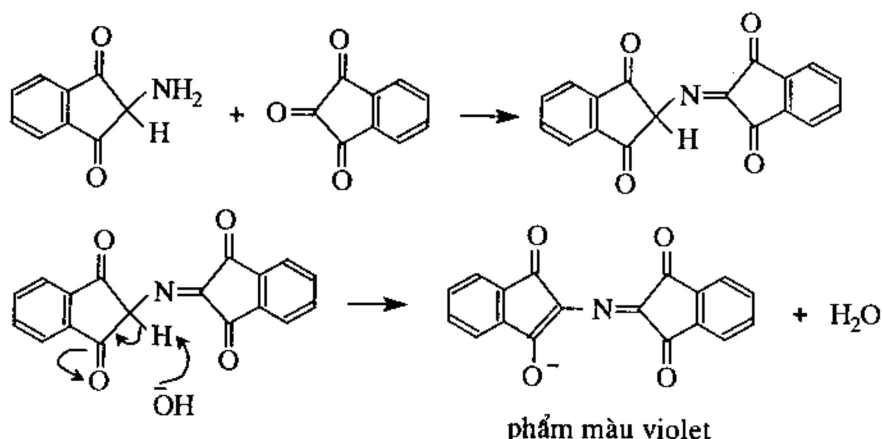


10.9. Sản phẩm của phản ứng mononitro hoá axit 5-metylfuran-2-cacboxylic là 2-nitro-5-metylfuran:

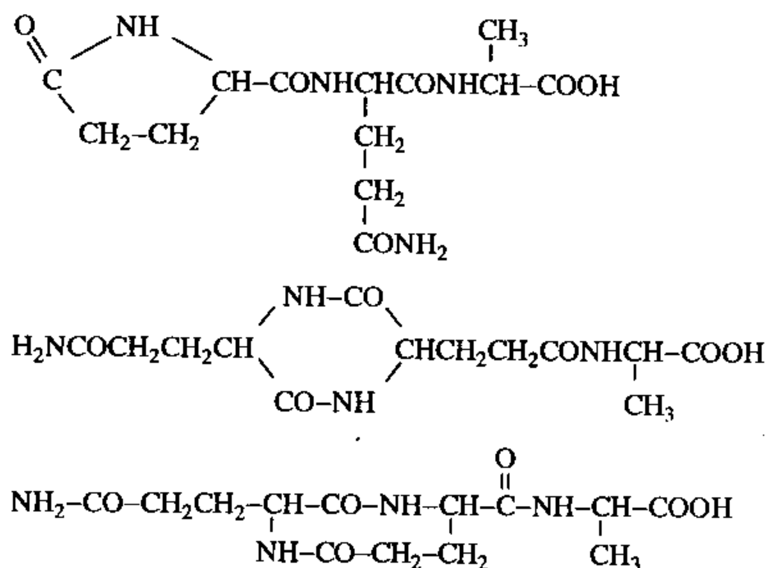


10.10. Cơ chế phản ứng của α-aminoaxit với ninhidrin:

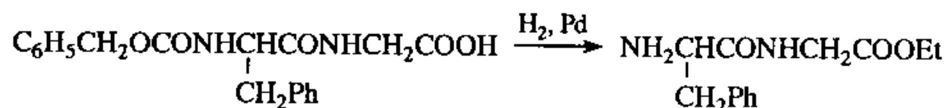




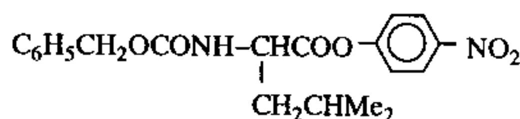
10.11. Các dữ kiện trong bài cho thấy eixenin gồm 2 phân tử axit glutamic, 1 phân tử alanin với đuôi axit. Như vậy thứ tự phải là H-Glu-Glu-Ala-OH. Tuy nhiên, trong eixenin chỉ tồn tại một nhóm cacboxyl tự do và khi thuỷ phân có tạo thành NH_3, hình như các nhóm cacboxyl của axit glutamic tham gia vào việc tạo thành amit. Nhóm NH_2 đầu N cũng có thể ở dạng amit bởi vì eixenin không phản ứng với đinitroflobenzen. Có thể có các cấu trúc sau:



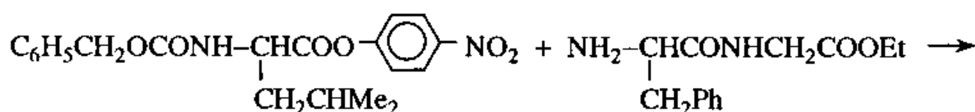
10.12. Đầu tiên phải giải phóng nhóm bảo vệ của Z-Phe-Gly:

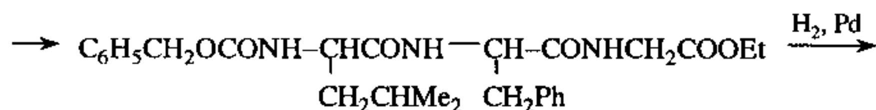


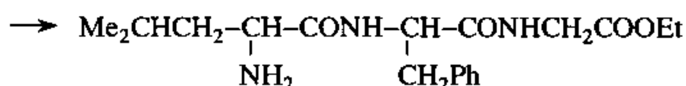
Tiếp đến phải bảo vệ và hoạt hoá Leu:



Cuối cùng cho phản ứng:

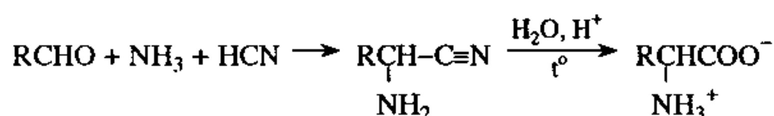






Etyl este của Leu-Phe-Gly

10.13. Khi tổng hợp theo phương pháp Strecke, mỗi aminoaxit sẽ tạo ra hỗn hợp raxemic:



bất đối nhưng raxemic

Leuxin R = Me_2CHCH_2-

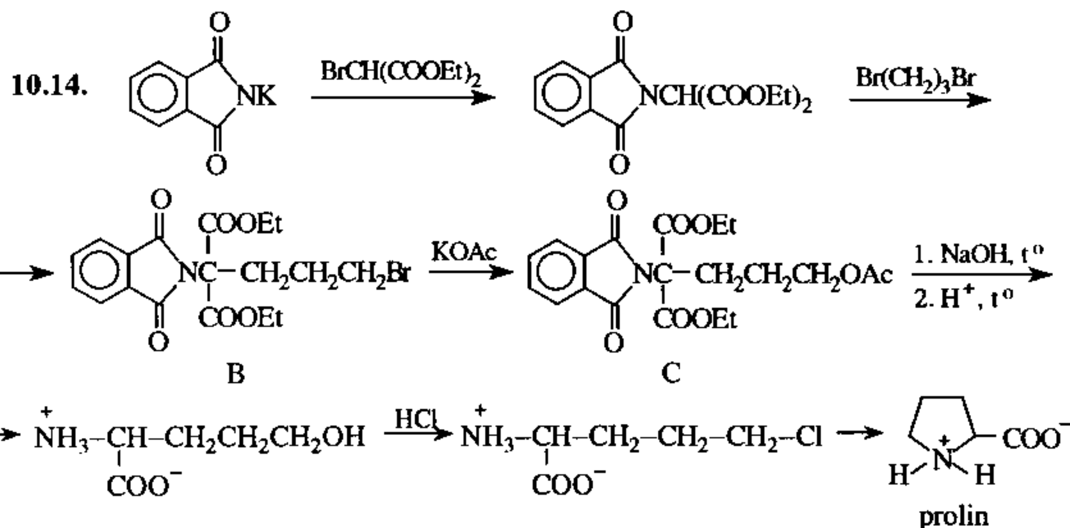
Phenylalanin $C_6H_5CH_2-$

Ser $HOCH_2-$

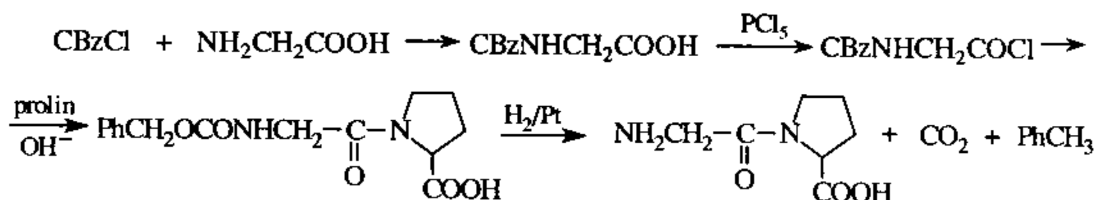
Có 8 đồng phân:

D-Leu-*D*-Phe-*D*-Ser	*L*-Leu-*L*-Phe-*L*-Ser
D-Leu-*D*-Phe-*L*-Ser	*L*-Leu-*L*-Phe-*D*-Ser
D-Leu-*L*-Phe-*L*-Ser	*L*-Leu-*D*-Phe-*D*-Ser
D-Leu-*L*-Phe-*D*-Ser	*L*-Leu-*D*-Phe-*L*-Ser

10.14.

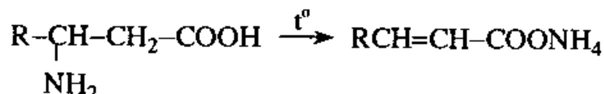


10.15. Tổng hợp đipeptit glixylprolin:

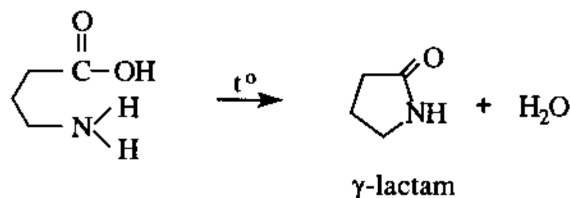


10.16.

β-Aminoaxit:

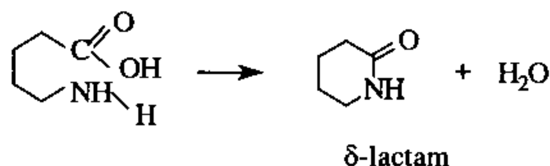


γ-Aminoaxit:



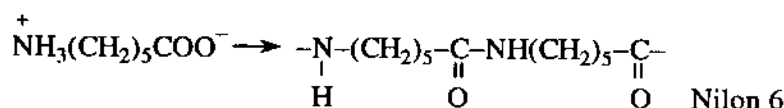
γ-lactam

δ-Aminoaxit:



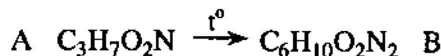
δ-lactam

ε-Aminoaxit:

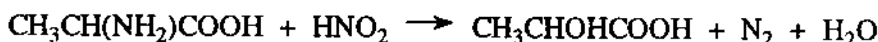


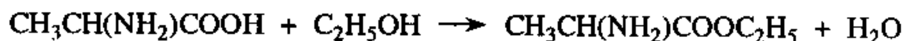
10.17. A có tác dụngvới HNO_2 giải phóng nitơ và có phản ứng với etanol nên A là aminoaxit.

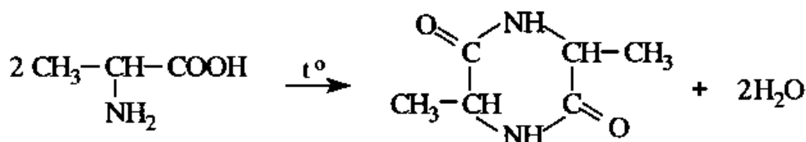
Khi đun nóng:



Như vậy, 2 phân tử A kết hợp với nhau loại ra hai phân tử nước nên nhóm NH_2 phải ở vị trí α của axit. Vậy A là $CH_3-CH(NH_2)-COOH$: alanin.

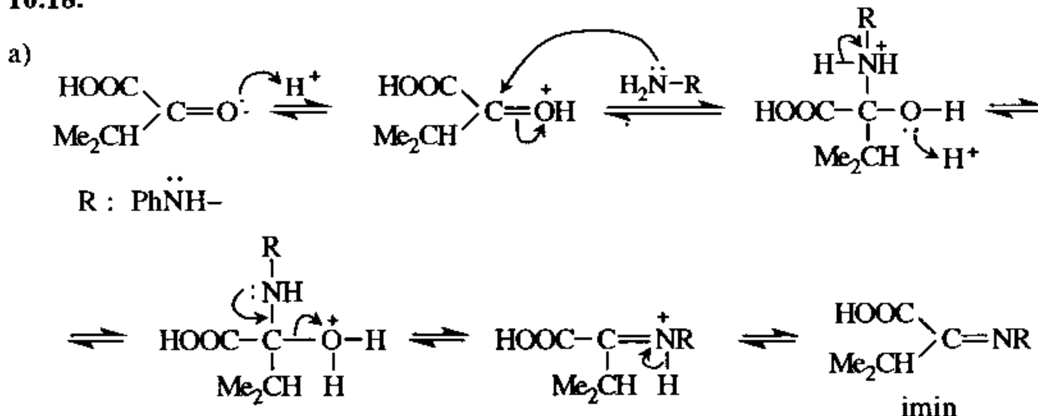




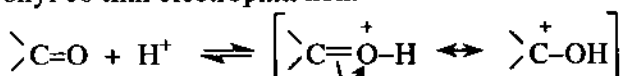


10.18.

a)

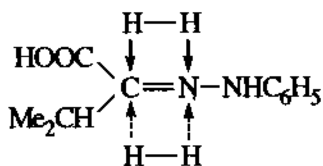


pH tối ưu là giữa 5 và 6. pH axit xúc tác cho phản ứng này bằng cách làm cho dẫn xuất cacbonyl có tính electrophin hơn:

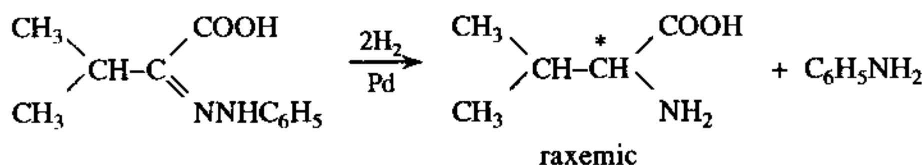


Mặt khác, không cần pH quá axit vì tác nhân nucleophin $PhNHNH_2$ có tính bazơ sẽ tồn tại dưới dạng axit liên hợp $PhNH\overset{+}{N}H_3$ thì không còn tính nucleophin nữa.

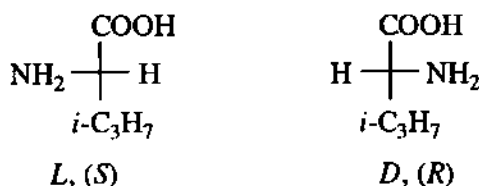
Hiđro hoá xúc tác là sự cộng hợp *syn*. Trong thí dụ này phản ứng hiđro hoá được thực hiện với cùng một xác suất lên nối đôi, dẫn tới hỗn hợp raxemic:



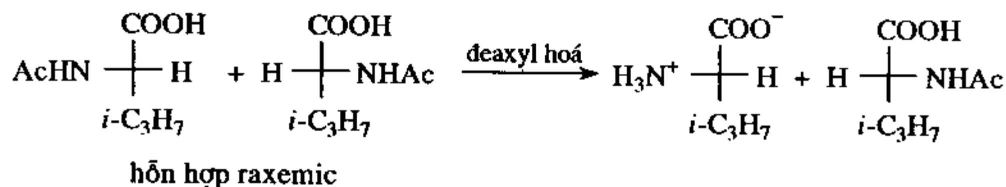
Nghĩa là:



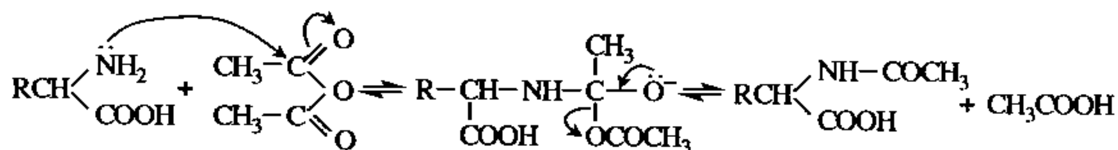
Hình chiếu Fisơ của valin:



b) Enzim là tác nhân bất đối xứng, nó có khả năng phản ứng đặc thù với một trong các đồng phân, mà thường là dãy *L* của axit amin. Khi kết thúc phản ứng người ta thu được hai sản phẩm, chúng không phải là đối quang của nhau nên có thể tách riêng được:

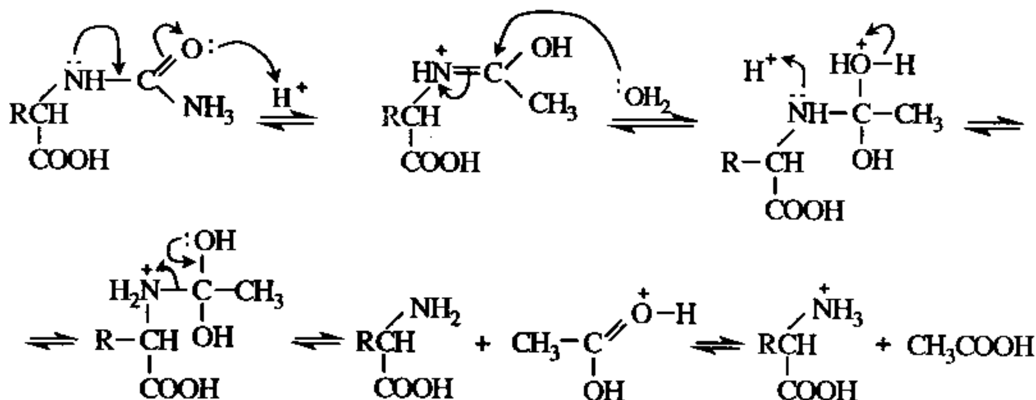


Phản ứng axetyl hoá được thực hiện bằng anhiđrit axetic:



Phản ứng này không xảy ra ở nguyên tử cacbon bất đối vì đó là sự tấn công nucleophin của nitơ ở nhóm amino.

Cơ chế phản ứng thuỷ phân amit trong môi trường axit:



Chương 11. HỢP CHẤT DỊ VÒNG

I. BÀI TẬP

11.1. Hãy tổng hợp:

a) Pirolidin (azoxiclopentan, azolidin) từ propan-1;3-điol.

b) $PhN(C_4H_9)_2$ từ anilin và butan-1-ol.

c) Morpholin (1-oxa-4-azaxiclohexan) từ etilen oxit và NH_3.

11.2. Hãy viết cơ chế phản ứng đehiđrat hoá axetonylaxeton tạo thành 2,5-đimetylfuran khi có mặt xúc tác axit.

11.3. Viết công thức cấu trúc và gọi tên các sản phẩm tạo thành khi mononitro hoá các hợp chất sau:

a) 3-nitropirol.

b) 3-metoxithiophen.

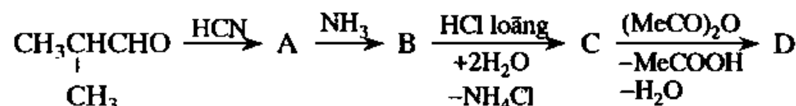
c) 2-axetylthiophen.

d) 5-metyl-2-metoxithiophen.

e) axit 5-metylfuran-2-cacboxylic.

11.4. Từ etylaxetat và etylbenzoat viết sơ đồ điều chế 2,5-điphenylfuran.

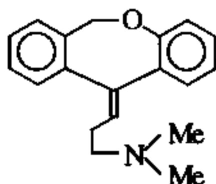
11.5. Hãy thực hiện dãy chuyển hoá sau:



11.6. Viết cơ chế phản ứng tổng hợp 2,5-đimetyl-1-phenylpirol từ anilin và hexan-2,5-đion.

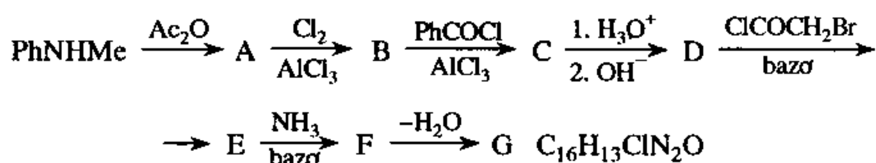
11.7. Viết sơ đồ điều chế izatin (indolin-2,3-đion) từ 2-nitrobenzoyl clorua.

11.8. Từ phenol, etyl *o*-brommetylbenzoat và các hợp chất ≤ 3C, viết sơ đồ tổng hợp doxepin:



11.9. Từ benzen, metylamin và etyl acrylat hãy viết phương trình điều chế N-metyl-4-phenylpiperidin.

11.10. Quá trình tổng hợp chất $C_{16}H_{13}ClN_2O$ được tiến hành như sau:



Hãy xác định công thức cấu tạo của các chất từ A đến G.

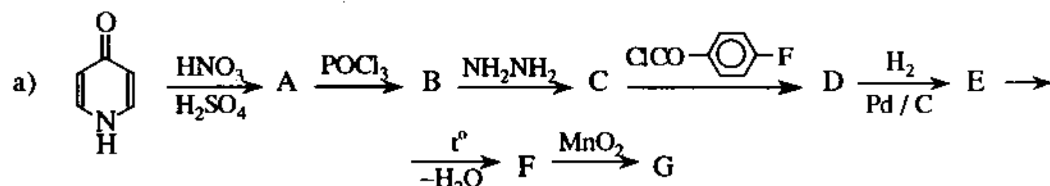
11.11. Viết công thức cấu trúc của phenylbutazon $C_{19}H_{20}N_2O_2$ được điều chế từ đietyl butylmalonat và 1,2-điphenylhiđrazin.

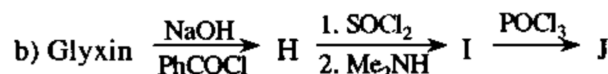
11.12. Hãy cho biết công thức cấu tạo và giải thích sự tạo thành sản phẩm trong các phản ứng sau:



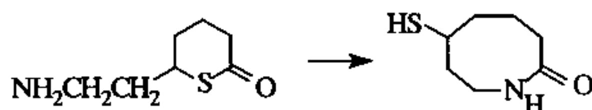


11.13. Thực hiện dãy chuyển hoá sau:

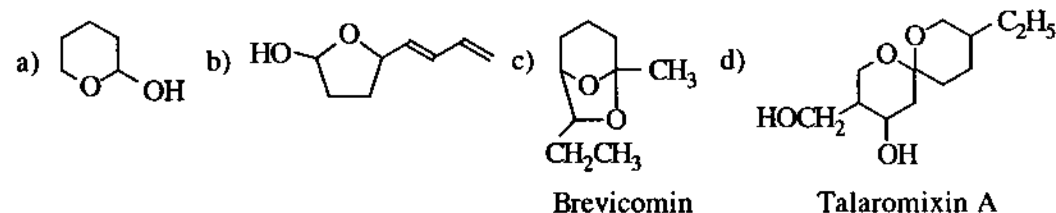




11.14. Hãy chuyển thiolacton thành lactam:



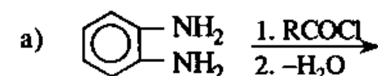
11.15. Hãy cho biết công thức mạch hở của các hợp chất sau:

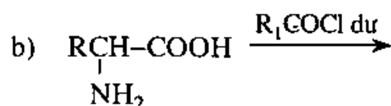


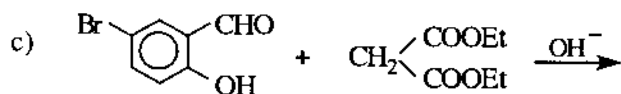
Brevicomin Talaromixin A

11.16. Phản ứng của benzanđehit với octan-1,2-điol trong benzen có chứa một lượng nhỏ axit *p*-toluensunfonic hầu như cho hai sản phẩm với lượng bằng nhau và hiệu suất là 94%. Cả hai sản phẩm có công thức $C_{15}H_{22}O_2$. Hãy cho biết cấu trúc của hai sản phẩm đó.

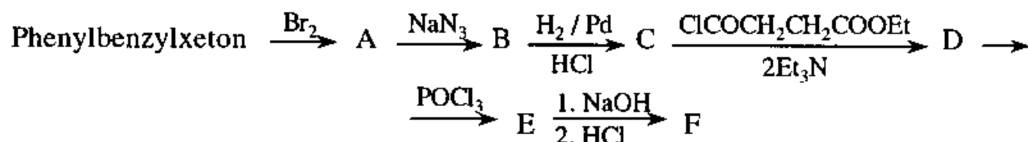
11.17. Thực hiện các phản ứng chuyển hoá sau:



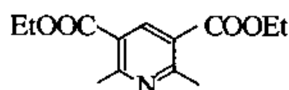




11.18. Hoàn thành dãy phản ứng sau:



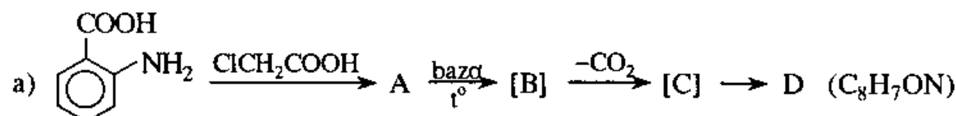
11.19. Từ etyl axetoaxetat, etyl 3-aminobut-2-enoat, fomanđehit hãy viết sơ đồ điều chế:

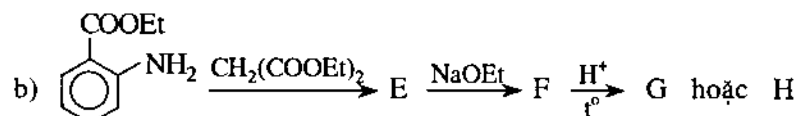


11.20. Có bốn hợp chất mạch vòng là C_3H_6, C_2H_5N, C_2H_4O và C_2H_4S. Viết công thức cấu tạo của chúng theo trình tự tăng dần nhiệt độ sôi.

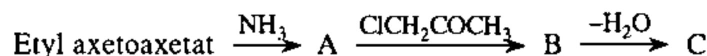
11.21. So sánh tính bazơ của các chất: piriđin, piperiđin, pirimiđin và 1,3-điazol.

11.22. Viết công thức cấu trúc của các chất trong hai dãy phản ứng sau:



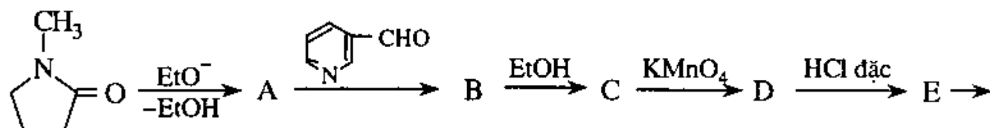


11.23. Thực hiện dãy chuyển hoá sau:

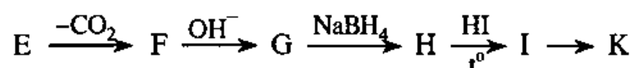


11.24. Từ anilin, glixerin và nitrobenzen hãy viết sơ đồ tổng hợp quinolin.

11.25. Hãy tổng hợp nicotin K, $C_{10}H_{14}N_2$ theo sơ đồ sau:

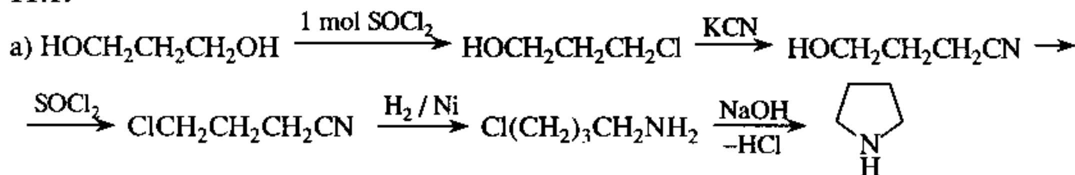


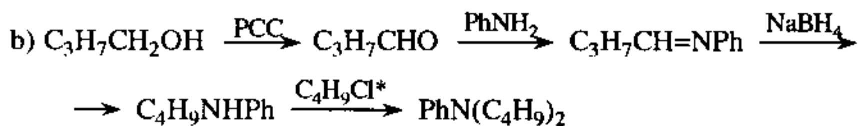
N-metylpiroliđinon

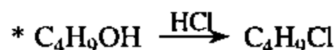


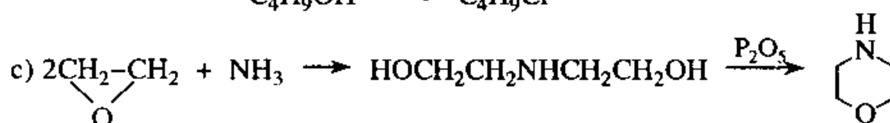
II. HƯỚNG DẪN GIẢI

11.1.

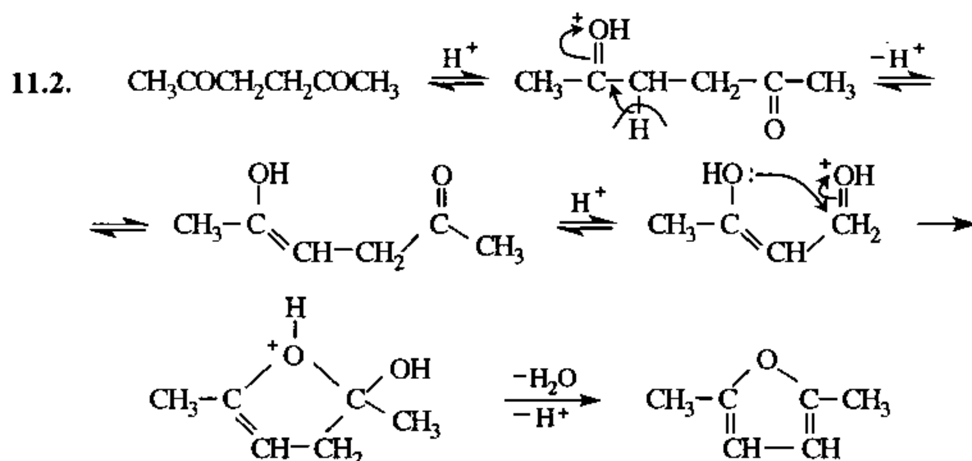




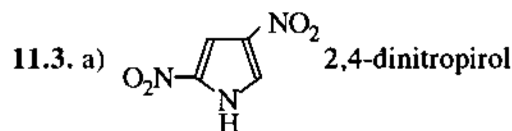




11.2.

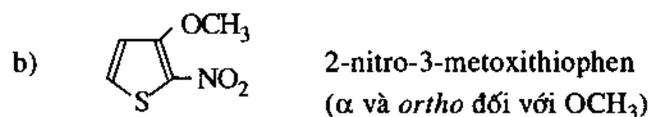


11.3. a)



2,4-dinitropirol

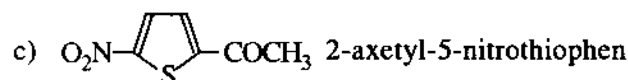
b)



2-nitro-3-metoxithiophen

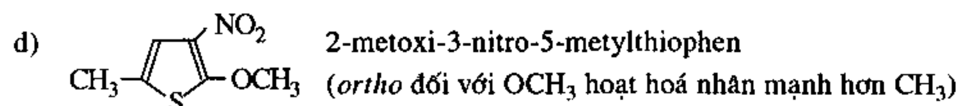
(α và *ortho* đối với OCH_3)

c)



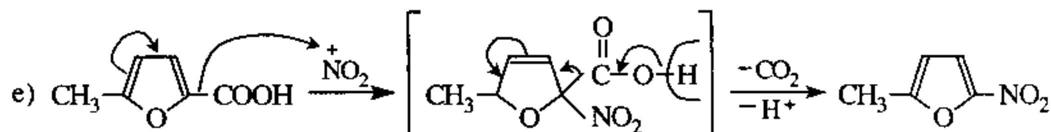
2-axetyl-5-nitrothiophen

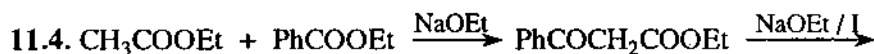
d)



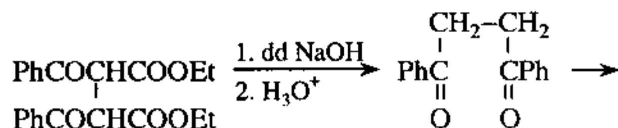
2-metoxi-3-nitro-5-metylthiophen

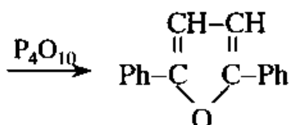
(*ortho* đối với OCH_3 hoạt hoá nhân mạnh hơn CH_3)

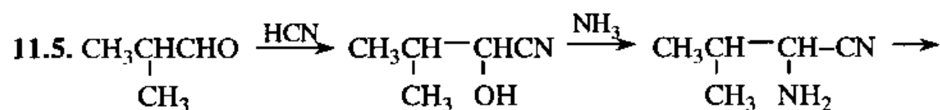


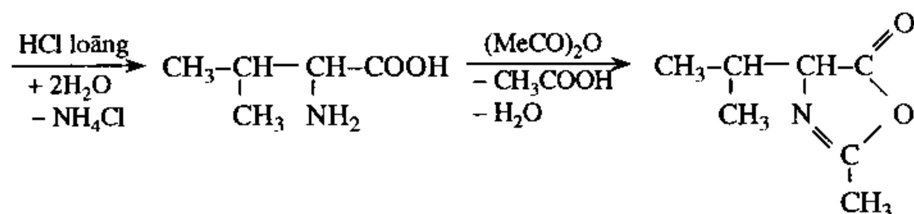


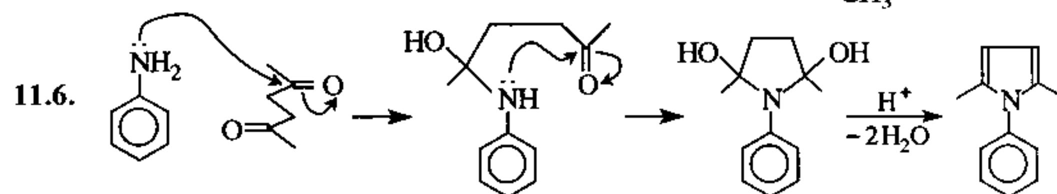
(qua PhCOCHICOOEt)

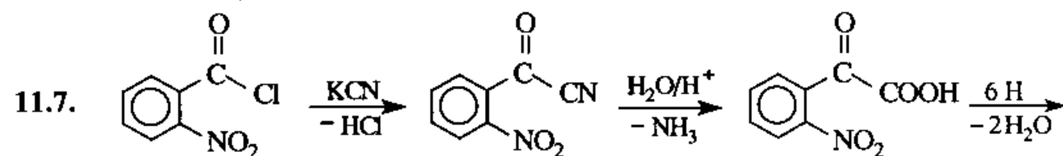


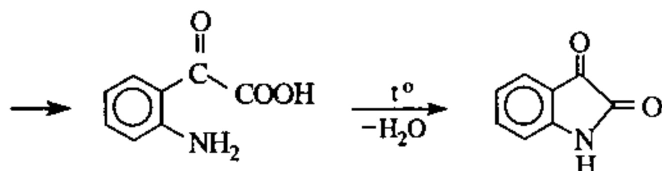




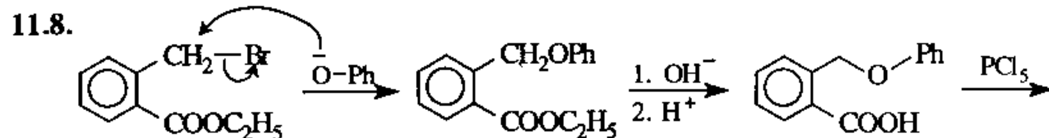


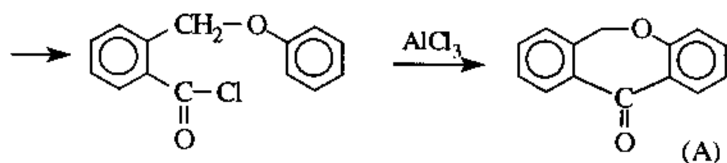


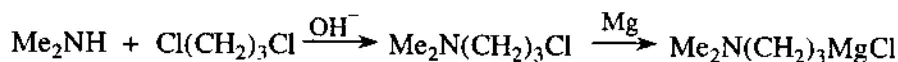


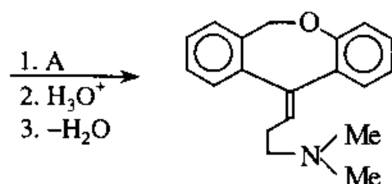


axit izatinic izatin

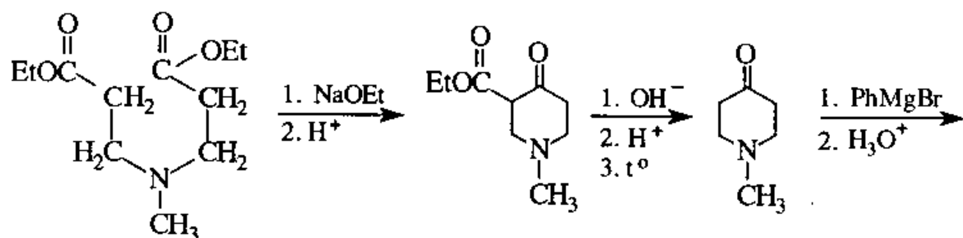


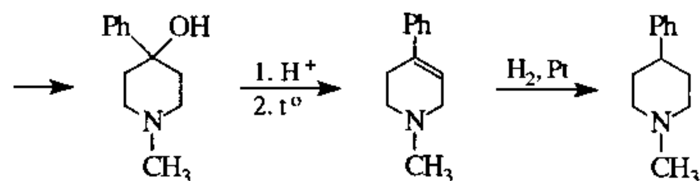

CH2–O
C–Cl
O
AlCl3
C
O
(A)


Me2NH + Cl(CH2)3Cl —OH⁻→ Me2N(CH2)3Cl —Mg→ Me2N(CH2)3MgCl

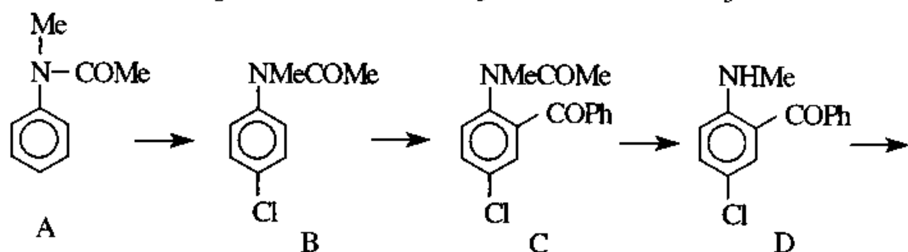

1. A
2. H3O+
3. –H2O
O
N
Me
Me

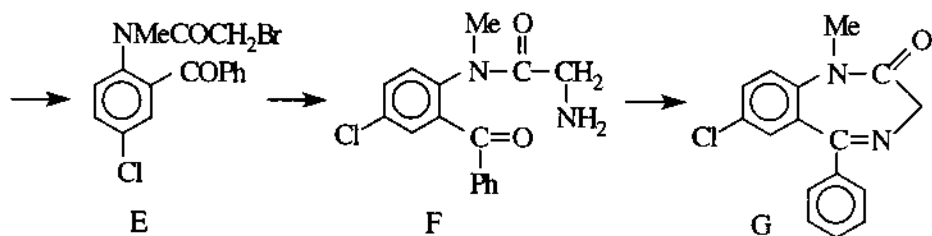

11.9. CH3NH2 + 2CH2=CHCOOEt → CH3N(CH2CH2COOEt)2


EtOC
O
C
O
OEt
CH2
CH2
H2C
CH2
N
CH3
1. NaOEt
2. H+
EtOC
O
O
N
CH3
1. OH⁻
2. H+
3. t°
O
N
CH3
1. PhMgBr
2. H3O+

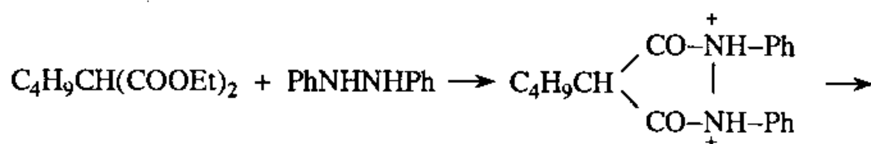

Ph
OH
N
CH3
1. H+
2. t°
Ph
N
CH3
H2, Pt
Ph
N
CH3

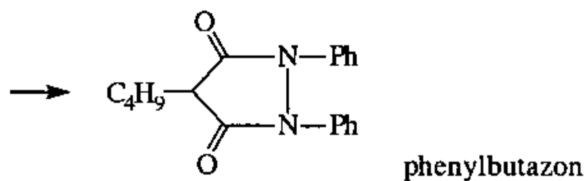
11.10.


Me
N–COMe
A
NMeCOMe
Cl
B
NMeCOMe
COPh
Cl
C
NHMe
COPh
Cl
D


NMeCOCH2Br
COPh
Cl
E
Me O
N–C–CH2
NH2
Cl
C=O
Ph
F
Me
N–C
O
Cl
C=N
G

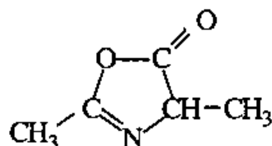
11.11.


C4H9CH(COOEt)2 + PhNHNHPh → C4H9CH
CO–NH–Ph
CO–NH–Ph

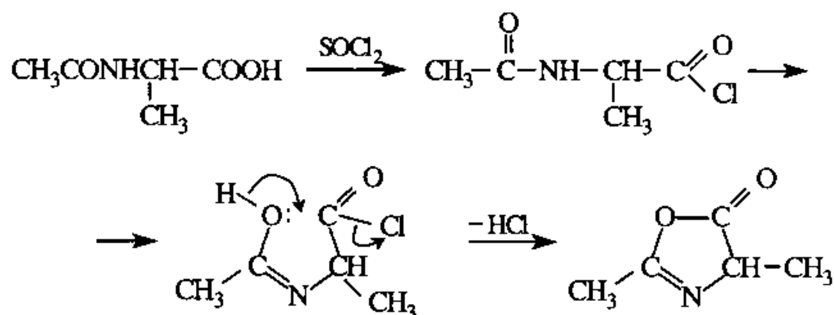


11.12.

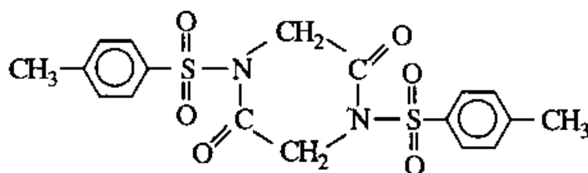
a) Hợp chất $C_5H_7NO_2$ thuộc loại azalacton có công thức cấu tạo như sau:



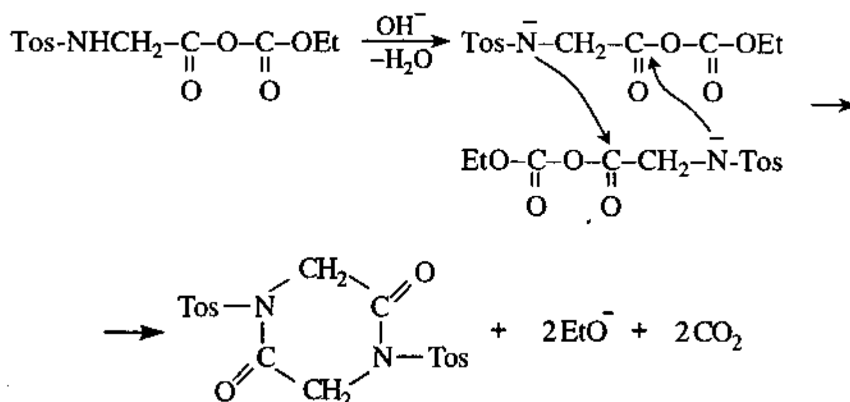
Sự tạo thành azalacton:



b) Hợp chất $C_{18}H_{18}N_2O_6S_2$ thuộc loại dẫn xuất dixetopiperazin:

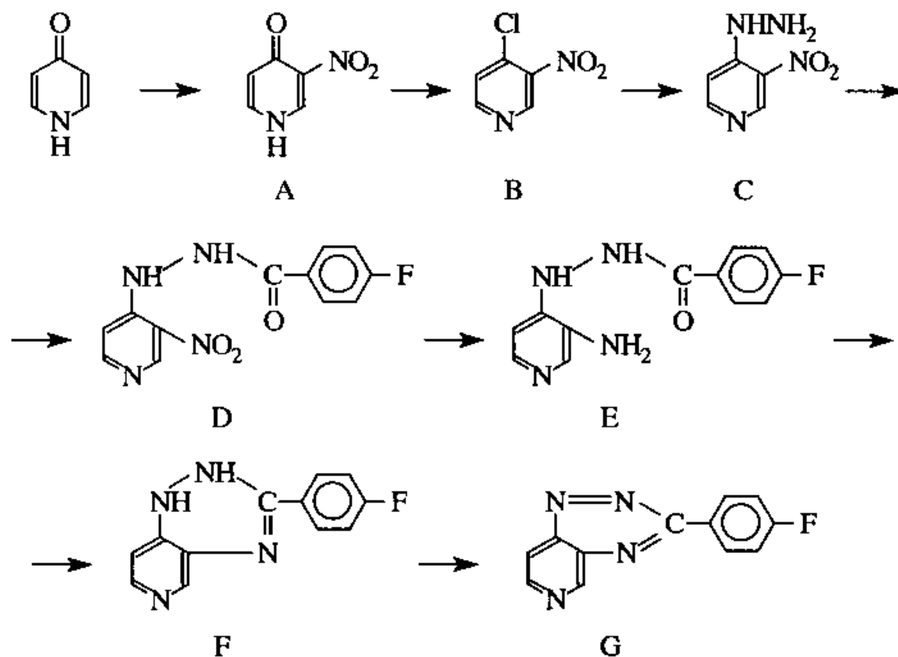


Phương trình phản ứng:

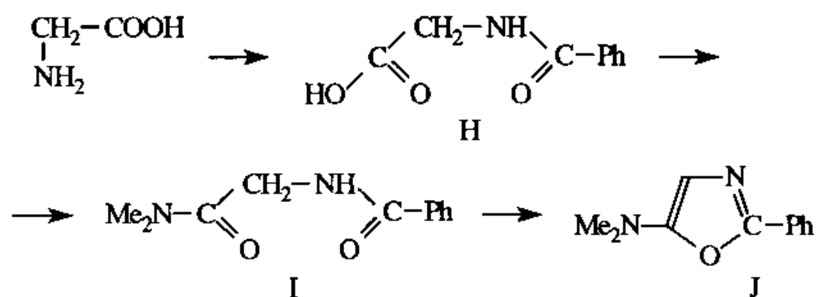


11.13.

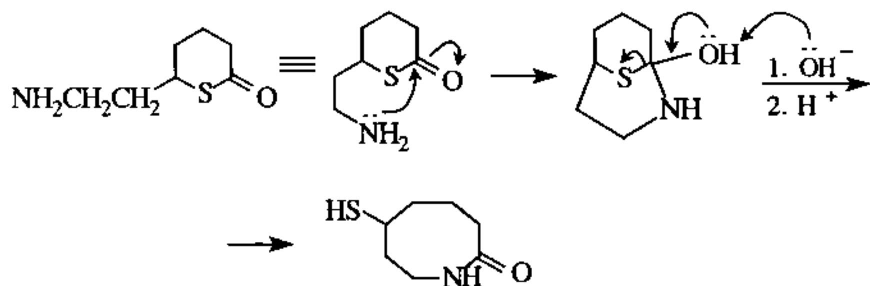
a)



b)



11.14.



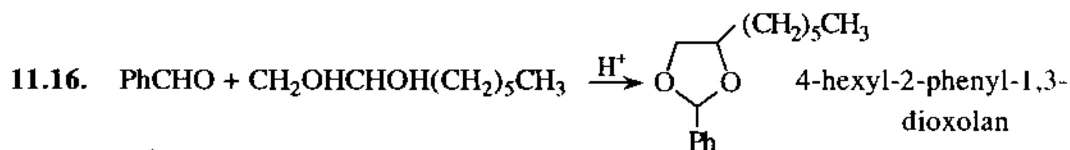
11.15.

a) $CH_2OH{-}CH_2CH_2CH_2CHO$ — 5-hiđroxi pentanal

b) $CHOCH_2CH_2CHOHCH{=}CH{-}CH{=}CH_2$ — 4-hiđroxi octa-5,7-dienal

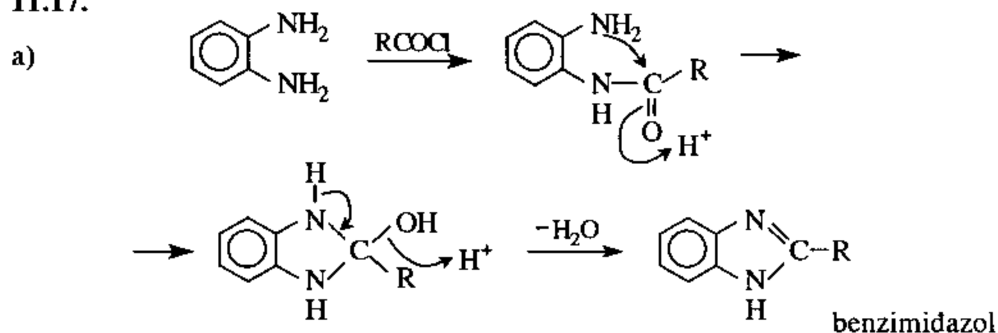
c) $CH_3CH_2CHOHCHOH(CH_2)_3COCH_3$ — 6,7-đihiđroxi nonan-2-on

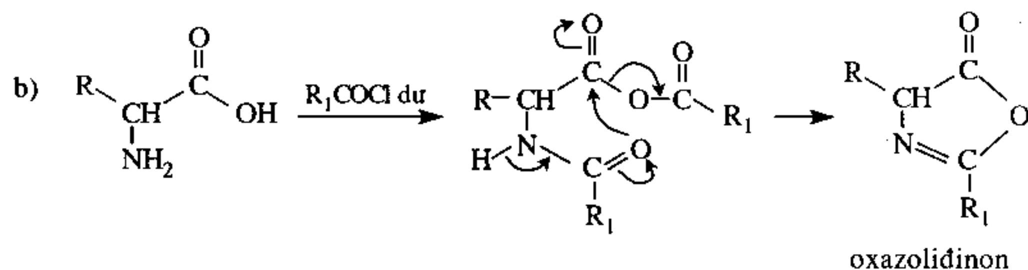
d) $CH_2OH{-}\underset{\displaystyle CH_2OH}{CH}{-}CHOHCH_2\underset{\displaystyle O}{\overset{}{C}}(CH_2)_2\underset{\displaystyle C_2H_5}{CH}{-}CH_2OH$ (C=O) — 2,8-đi (hiđroximetyl) -1,3-đihiđroxiđecan-5-on

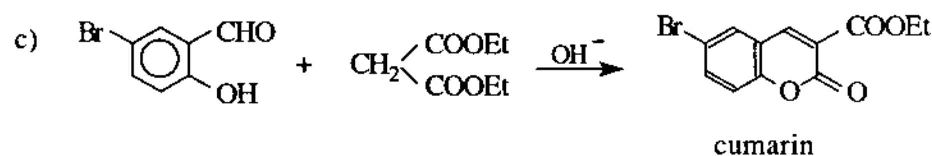


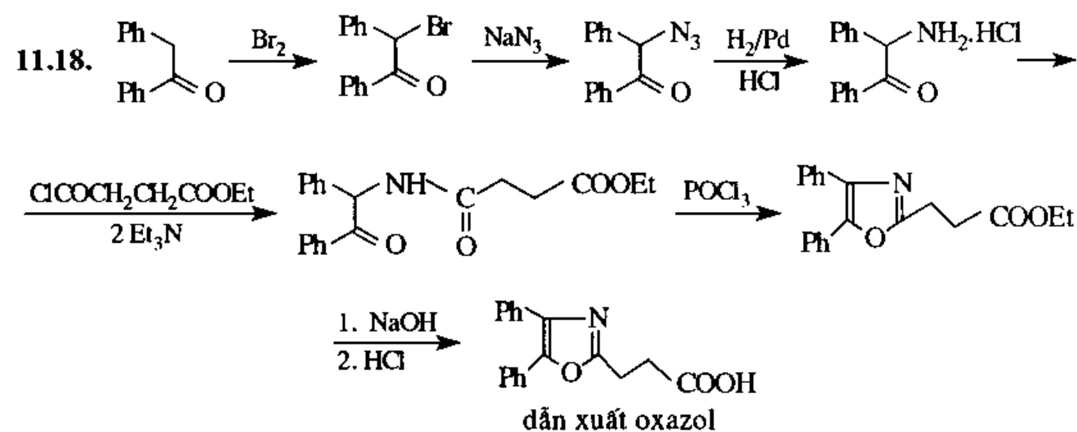
Hai sản phẩm là hai đồng phân *cis* và *trans*.

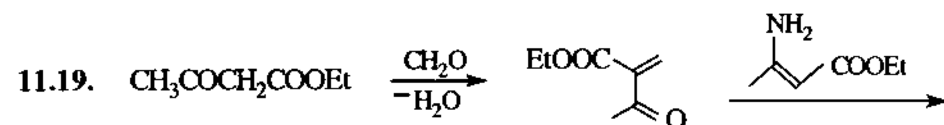
11.17.

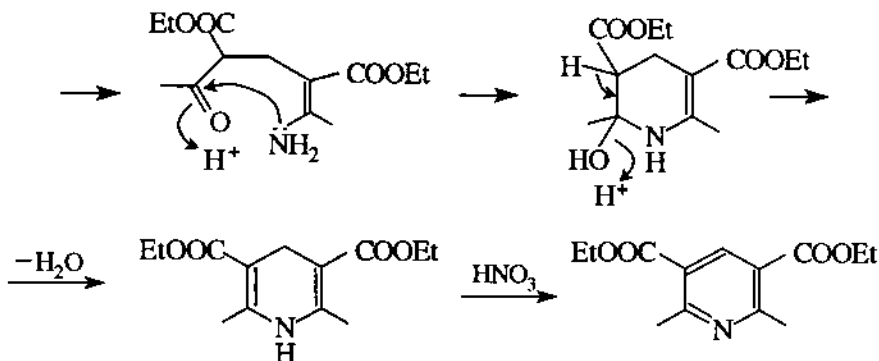










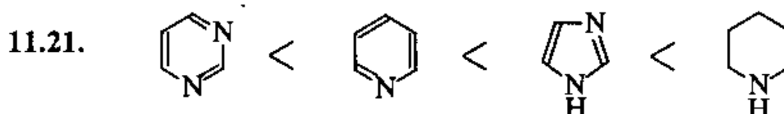


11.20.



Giải thích theo độ phân cực, phân tử khối và liên kết hiđro.

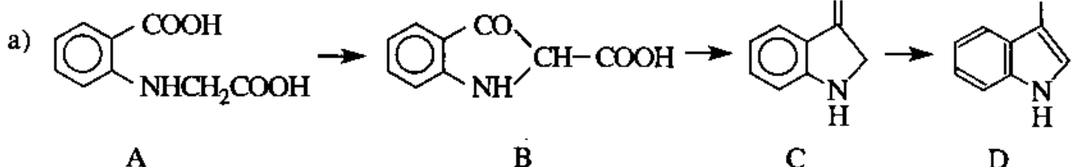
11.21.



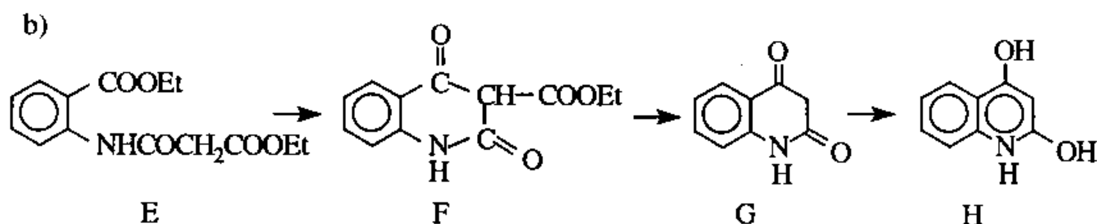
Giải thích theo trạng thái lai hoá, hiệu ứng *I*, hiệu ứng *C*.

11.22.

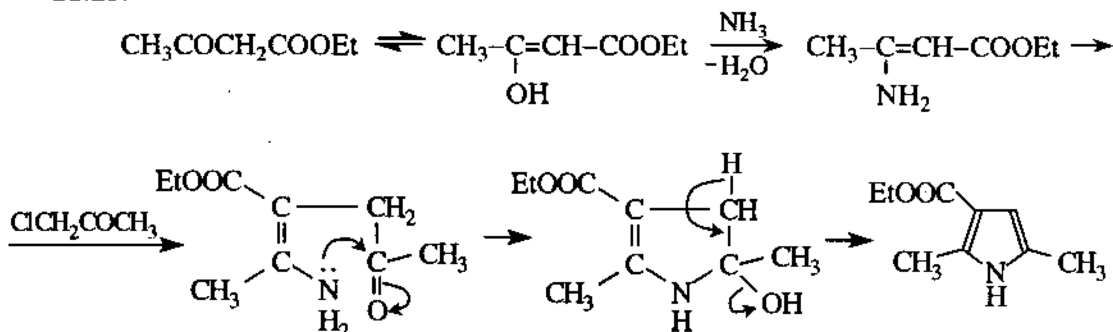
a)



b)

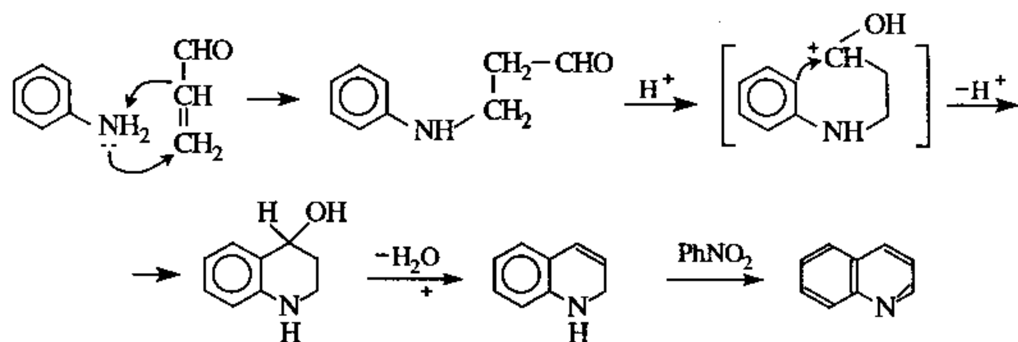


11.23.





11.24. $CH_2OH{-}CHOH{-}CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2{=}CH{-}CHO + 2H_2O$



$\rightarrow$ (H, OH; N–H) $\xrightarrow[+]{-H_2O}$ (N–H) $\xrightarrow{PhNO_2}$ (N)

11.25.

N; =O $\xrightarrow{EtO^-}$ A $\longrightarrow$ B $\xrightarrow{EtOH}$ C $\rightarrow$

A: N; =O; O; N

B: N; O; ^-O; N

C: N; O; OH; N

$\xrightarrow{KMnO_4}$ D $\xrightarrow{\text{HCl đặc}}$ E $\xrightarrow{-CO_2}$

D: N; O; O; N

E: O; C; O; C–O–H; CH; CH_2; CH_2; $\overset{+}{N}H_2Cl^-$; CH_3; N^+; HCl^-

$\rightarrow$ O; C; $\overset{+}{N}H_2Cl$; CH_3; N^+; HCl^- $\xrightarrow{OH^-}$ O; C; $NHCH_3$; N $\xrightarrow{NaBH_4}$

$\rightarrow$ H $\xrightarrow[t^o]{HI}$ I $\rightarrow$ K

H: OH; CH; $NHCH_3$; N

I: I; CH; :NH; CH_3; N

K: *; N; CH_3; N

nicotin

K

http://tieulun.hopto.org

Chương 12. CACBOHIĐRAT

I. BÀI TẬP

12.1. Hãy cho biết các sản phẩm nhận được khi cho glucozơ tương tác với HIO_4. Cần bao nhiêu phân tử HIO_4 để phản ứng hoàn toàn?

12.2. Hãy xác định công thức cấu tạo của các chất A, B, C, D biết rằng:


a) $A + 4HIO_4 \rightarrow 3HCOOH + HCHO + CHO–COOH$


b) $B + 5HIO_4 \rightarrow 4HCOOH + 2CHO$


c) $C + 3HIO_4 \rightarrow 2HCOOH + 2CHO–COOH$


d) $D + 4HIO_4 \rightarrow 4HCOOH + CHOCOOH$

12.3. Viết sơ đồ chuyển hoá anđozơ thành 2-xetozơ biết rằng anđehit dễ bị khử hơn xeton khi dùng kẽm và axit axetic.

12.4. Gọi tên các hợp chất được tạo thành khi oxi hoá phân huỷ axit 2,3,5,6-tetra-O-metyl-D-gluconic.

12.5. Hợp chất A, $C_5H_{10}O_4$ quang hoạt, tác dụng với anhiđrit axetic cho điaxetat, nhưng không cho phản ứng tráng bạc. Khi cho A tác dụng với axit loãng sẽ nhận được metanol và B, $C_4H_8O_4$. B quang hoạt, khử được $Ag(NH_3)_2^+$ và tạo thành triaxetat khi tác dụng với anđehit axetic. Khử hoá B nhận được C, $C_4H_{10}O_4$ không quang hoạt. Oxi hoá B trong điều kiện êm dịu sẽ nhận được axit D, $C_4H_8O_5$. Xử lí amit của D bằng dung dịch natri hipoclorơ loãng sẽ được *D*-glixeranđehit $C_3H_6O_3$. Dựa trên các dữ kiện đã cho hãy xác định cấu trúc và cấu hình hoá lập thể của các hợp chất A, B, C và D.

12.6. Thực hiện dãy chuyển hoá sau:

D-glucozơ cho tương tác với hiđroxylamin trong môi trường kiềm được A. Đun A với anhiđrit axetic được B. Khi đun B với dung dịch amoniac của bạc oxit thì sẽ được C. Giải thích.

12.7. *D*-iđozơ có cấu hình khác *D*-glucozơ ở C-2, C-3 và C-4.

a) Hãy viết các cấu dạng ghế, đồng phân nào bền hơn, vì sao?

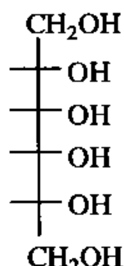
b) *D*-idozơ có thể chuyển thành 2-xetozơ (*D*-socbozơ). Hãy vẽ dạng furanozơ của *D*-socbozơ.

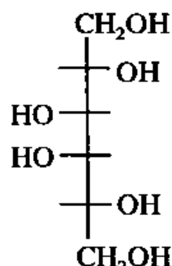
c) Khi đun nóng *D*-iđozơ mất nước thuận nghịch và tồn tại chủ yếu dưới dạng 1,6-đihiđro-*D*-iođopiranozơ. Hãy cho biết phản ứng này thích hợp với dạng đồng phân nào? Viết công thức cấu tạo của chất ấy. Với glucozơ có xảy ra phản ứng này không, vì sao?

12.8. Từ *D*-galactozơ hãy điều chế axit glioxylic và axit *D*-glixeric.

12.9. Hãy chuyển *D*-glucozơ thành *L*-gulozơ.

12.10. Từ cloaxetanđehit và BrMgC≡CMgBr hãy viết sơ đồ điều chế *D*-allitol (A) và *D*-galactiol (B)





(A) (B)

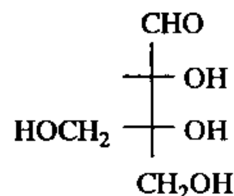
12.11. Từ glucozơ hãy viết phương trình điều chế axit α-metylcaproic.

12.12. Chuyển *D*-glucozơ thành axit *meso*-tactaric.

12.13. Từ *D*-glucozơ viết sơ đồ chuyển thành 1,4 : 3,6-đilacton của axit *D*-glucaric.

12.14. Hãy viết công thức chiếu Fisơ của các đồng phân pentulozơ (xetozơ có 5 cacbon).

12.15. *D*-Apiozơ có công thức như bên



Hãy cho biết:

a) Apiozơ có bao nhiêu tâm bất đối.

b) Khi khử hoá thành anđitol có còn quang hoạt không?

c) Có bao nhiêu tâm bất đối ở dạng furanozơ và bao nhiêu đồng phân lập thể.

12.16. Viết công thức chiếu Fisơ của các chất dưới đây và cho biết chất nào:

a) thuộc dãy *L*

b) đường đeoxi

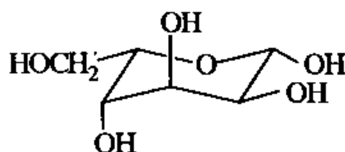
c) đường có mạch nhánh

d) thuộc loại xeton

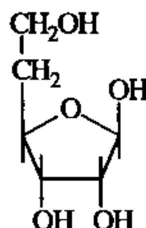
e) dạng furanozơ

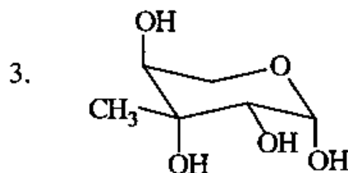
f) có cấu hình α ở cacbon anomeric không?

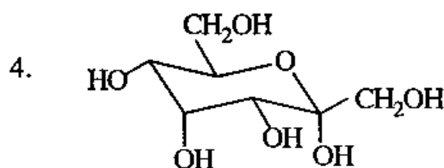
1.



2.



3. 

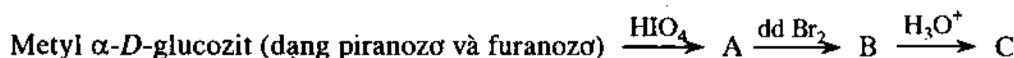
4. 

12.17. Viết công thức Hauôt của:

a) 4-O-(α-*D*-glucopiranozyl)-β-*D*-mannopiranozơ.

b) β-*D*-arabinofuranozyl-α-*L*-arabinofuranozit.

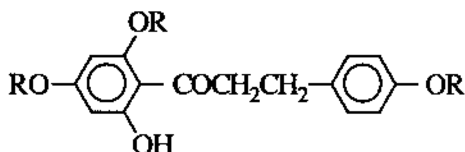
12.18. Hoàn thành dãy phản ứng sau:



Metyl α-*D*-glucozit (dạng piranozơ và furanozơ) $\xrightarrow{HIO_4}$ A $\xrightarrow{\text{dd } Br_2}$ B $\xrightarrow{H_3O^+}$ C

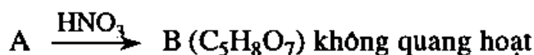
12.19. Hexozơ nào cho cùng axit anđaric khi oxi hoá giống như khi oxi hoá *D*-glucozơ?

12.20. Khi thuỷ phân phlorizin $C_{21}H_{24}O_{10}$ có mặt emunxin thì thu được *D*-glucozơ và hợp chất A. Xử lí phlorizin với metyl iođua dư khi có mặt K_2CO_3 và sau đó thuỷ phân bằng axit thì được hợp chất B. Hãy cho biết cấu trúc của phlorizin.



với R = H ⟶ hợp chất A
R = CH_3 ⟶ hợp chất B

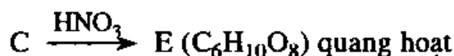
12.21. A là một anđopentozơ được chuyển hoá thành các chất theo sơ đồ sau:



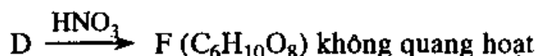
A $\xrightarrow{HNO_3}$ B ($C_5H_8O_7$) không quang hoạt



A $\xrightarrow{\text{tổng hợp Kiliani}}$ C ($C_6H_{12}O_6$) + D ($C_6H_{12}O_6$)



C $\xrightarrow{HNO_3}$ E ($C_6H_{10}O_8$) quang hoạt



D $\xrightarrow{HNO_3}$ F ($C_6H_{10}O_8$) không quang hoạt

Hãy xác định công thức cấu trúc và cấu hình của A, B, C, D.

12.22. Từ but-2-in-1,4-điol hãy viết sơ đồ tổng hợp erythritol và *D*,*L*-threitol.

12.23. Salixin $C_{13}H_{18}O_7$ bị thuỷ phân bằng emunxin cho *D*-glucozơ và saligenin $C_7H_8O_2$. Salixin không khử thuốc thử Tolen. Oxi hoá salixin bằng HNO_3 thu được hợp chất mà khi thuỷ phân hợp chất này sẽ nhận được *D*-glucozơ và anđehit salixylic.

Metyl hoá salixin thu được pentametylsalixin, thuỷ phân hợp chất này cho ta 2,3,4,6-tetra-O-metyl-*D*-glucozơ.

Hãy xác định công thức cấu trúc của salixin.

12.24. Gentiobiozơ là đường khử, có thể tạo ozazon, chịu đổi quay và bị thuỷ phân bằng dung dịch nước axit hoặc bằng emunxin để cho *D*-glucozơ. Metyl hoá rồi thuỷ phân sẽ

cho 2,3,4,6-tetra-O-metyl-*D*-glucozơ và 2,3,4-tri-O-metyl-*D*-glucozơ. Hãy viết công thức cấu tạo và gọi tên gentiobiozơ $C_{12}H_{22}O_{11}$.

12.25. Từ pentozơ hãy viết sơ đồ chuyển hoá thành axit adipic (qua giai đoạn tạo thành fufural).

12.26. Hợp chất thiên nhiên Y, $C_7H_{14}O_6$ không có tính khử và không đổi tính quang hoạt. Y bị thuỷ phân bởi dung dịch HCl trong nước thành K là một đường khử. Khi bị oxi hoá bởi axit nitric loãng, K chuyển thành axit không quang hoạt *L*, $C_6H_{10}O_8$. Sự thoái phân Ruff dẫn tới một đường khử M; chất này bị oxi hoá bởi axit nitric loãng thành axit quang hoạt N, $C_5H_8O_7$.

Hợp chất Y được xử lí tiếp theo nhau với NaOH và đimetyl sunfat, dung dịch HCl trong nước và axit nitric nóng. Từ hỗn hợp sản phẩm ta có thể phân lập được axit α,β-đimetoxisucxinic và axit α-metoximalonic.

a) Hãy cho biết cấu trúc của Y, K, L, M, N.

b) Còn tồn tại sự không khẳng định nào về mặt cấu trúc không?

12.27. Hãy viết cấu dạng β-piranozơ bền nhất của các đường sau đây:

a) *D*-galactozơ c) *L*-mannozơ

b) *D*-mannozơ d) *L*-ribozơ

12.28.

a) Viết công thức các hợp chất thuộc xetotetrozơ.

b) Viết công thức Fisơ của 3-đeoxi-*D*-ribozơ và 6-đeoxi-*L*-galactozơ.

12.29. Hai anđohexozơ A và B thuộc dãy *D*, khi bị oxi hoá bằng HNO_3 cho cùng một điaxit quang hoạt. Khi thực hiện thoái biến Wöhl sẽ được hai anđopentozơ tương ứng A', B'. A' bị oxi hoá bởi HNO_3 cho điaxit A" quang hoạt, trong khi đó B' cho B" không quang hoạt và không tách được. Hãy xác định công thức cấu trúc của A và B.

12.30.

a) Hãy cho biết cấu tạo của sản phẩm phản ứng khi cho anđohexozơ tương tác với axeton trong H_2SO_4.

b) Hãy giải thích sự hình thành điaxetal (điaxetonua) từ phản ứng nói trên với *D*-glucozơ.

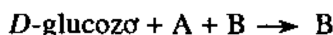
c) Hãy điều chế *D*-3-benzylglucozơ.

12.31. Hỗn hợp gồm *D*-glucozơ, hợp chất A là epime của *D*-glucozơ và một hexozơ B cho phản ứng với phenylhiđrazin dư, thu được sản phẩm duy nhất C, phân tử khối của chúng ứng với công thức $C_{18}H_{22}O_4N_4$.

a) Hãy cho biết bản chất của hợp chất C. Xuất phát từ cấu tạo của C hãy viết công thức chiếu Fisơ của A và B.

b) Viết các công thức hemiaxetal piranozơ của A và B.

c) Vì chỉ tạo thành một sản phẩm duy nhất, hãy viết sơ đồ thực hiện quá trình tổng quát sau:



D-glucozơ + A + B ⟶ B

12.32. Viết công thức Hauôt của các sản phẩm $C_6H_{10}O_6$ nhận được khi cho *D*-arabinozơ phản ứng với NaCN/ H^+ rồi thuỷ phân trong môi trường axit và của *D*-tagalozơ.

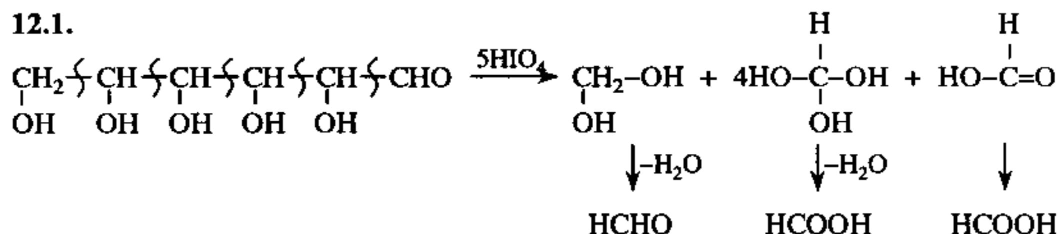
12.33. Tại sao khi nghịch chuyển cấu hình C5 của *D*-glucozơ lại không thu được *L*-glucozơ? Sự nghịch chuyển này tạo thành *L*-iđozơ. Viết công thức Hauôt và cấu dạng ghế của *L*-iđozơ.

12.34. So sánh và giải thích sự khác nhau khi cho một anđohexozơ và một anđehit tác dụng với lượng dư ROH trong HCl khan.

12.35. Dùng $Na^{14}CN$ và các hoá chất cần thiết khác hãy chuyển α-*D*-glucofuranozơ thành *D*-glucozơ-6-^{14}C (nghĩa là glucozơ có ^{14}C ở vị trí số 6).

II. HƯỚNG DẪN GIẢI

12.1.



Các sản phẩm là HCHO và 5HCOOH.

12.2.



a) A là CH_2OH–CHOH–CHOH–CHOH–CHOH–COOH

axit gluconic



b) B là CH_2OH–CHOH–CHOH–CHOH–CHOH–CH_2OH

gluxitol



c) C là HOOC–CHOH–CHOH–CHOH–CHOH–COOH

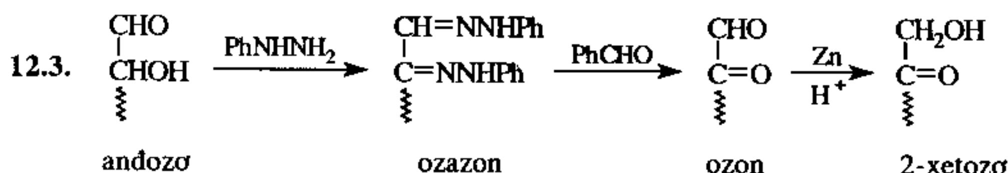
axit glucaric



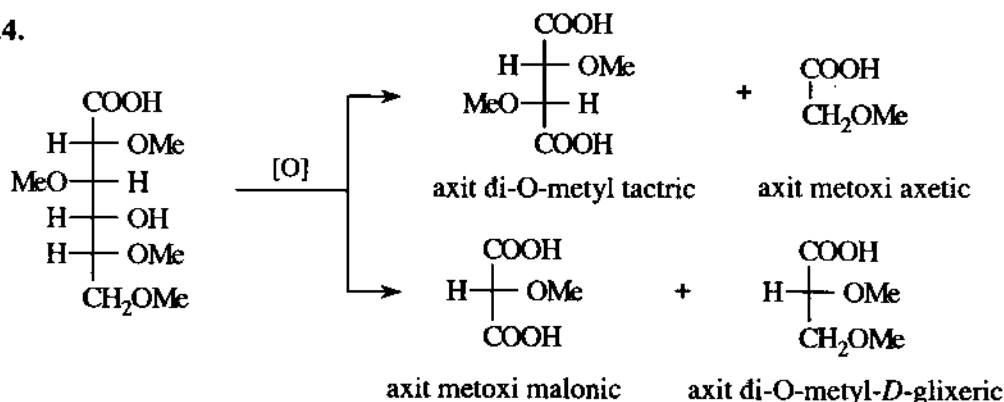
d) D là CHO–CHOH–CHOH–CHOH–CHOH–COOH

axit glucoronic

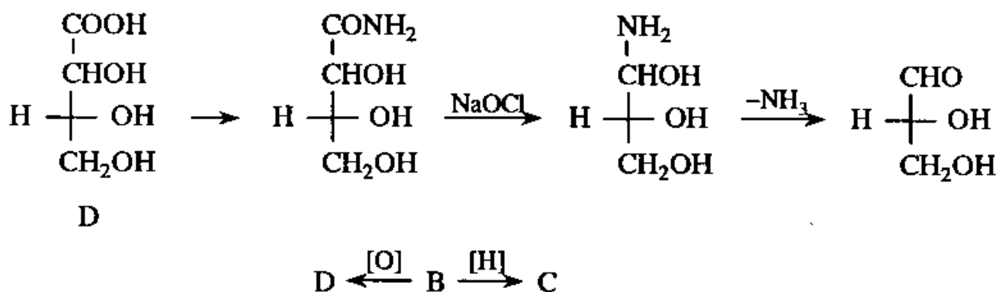
12.3.



12.4.

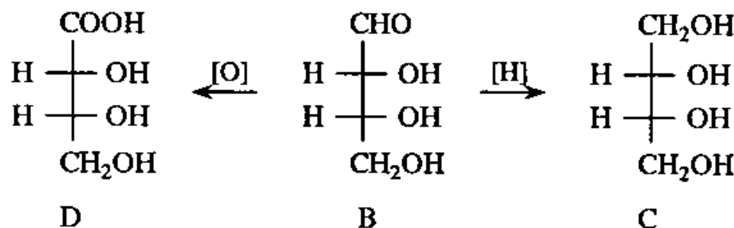


12.5. Xử lí amit bằng NaOCl thường làm mất C của amit và tạo thành amin (thoái biến Hopman). Với amit D, $C_3H_7O_3CONH_2$ sẽ cho glixeranđehit, nghĩa là nhóm amino tạo thành đầu tiên sẽ bị thuỷ phân:

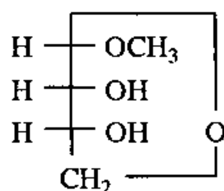


$$D \xleftarrow{[O]} B \xrightarrow{[H]} C$$

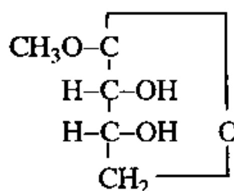
Hợp chất B là sản phẩm đường khử có 3 nhóm OH tự do (tạo triaxetat) và nhóm anđehit có thể bị khử để tạo thành C không quang hoạt nên nhóm OH ở C_2 phải cùng phía với OH ở C_3. Như vậy:

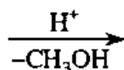


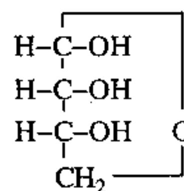
Hợp chất B được tạo thành từ A do kết quả của sự thuỷ phân axit liên kết "axetal". A là metylglicozit. Cấu hình của A và B có thể như sau:



hoặc

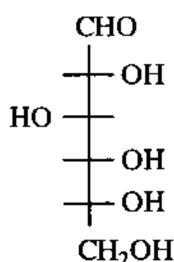


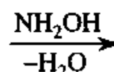


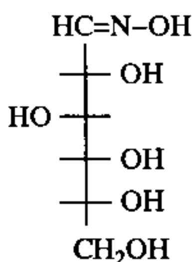


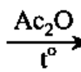
α-metylglicozit hoặc đồng phân β

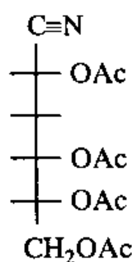
12.6.

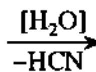


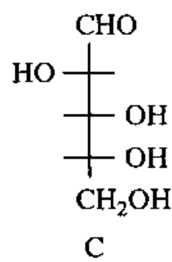








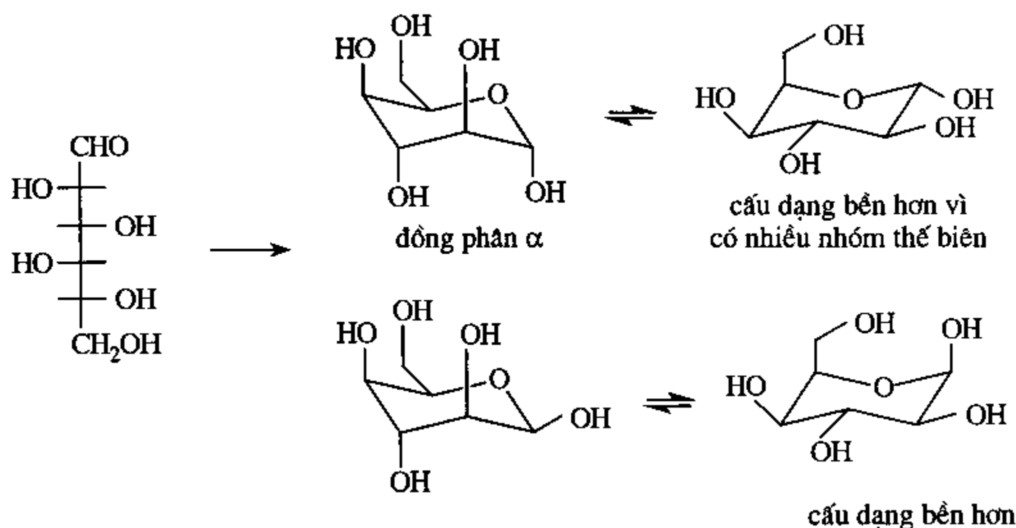




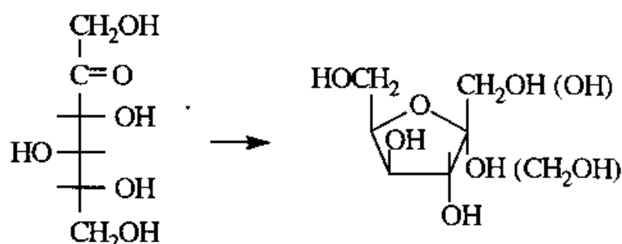
D-arabinozơ

Đây là phản ứng thoái phân Wohl. Oxim A bị axetyl hoá, sau đấy đun nóng để loại một phân tử HOAc tạo thành nitrin B. Tiếp theo xảy ra sự chuyển đổi este, axetyl trong B chuyển thành metylaxetat và giải phóng các nhóm OH, tiếp sau đó là quá trình tách loại HCN.

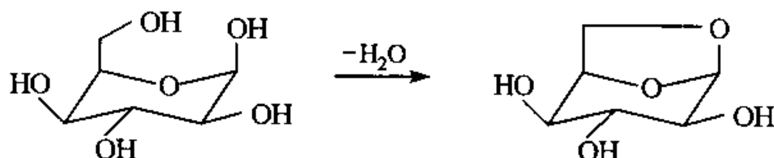
12.7. a) Hai cấu dạng ghế của *D*-iđozơ là:



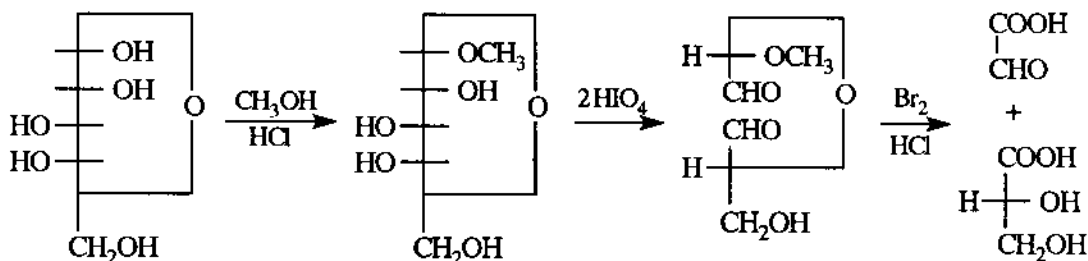
b) Cấu tạo của *D*-socbofuranozơ:



c) Phản ứng đehiđrat hoá đóng vòng nội phân tử thuận lợi khi nhóm OH ở C_1 và CH_2OH đều ở vị trí trục. Vậy β-*D*-iđopiranozơ sẽ thực hiện phản ứng này, còn glucozơ không thực hiện được:

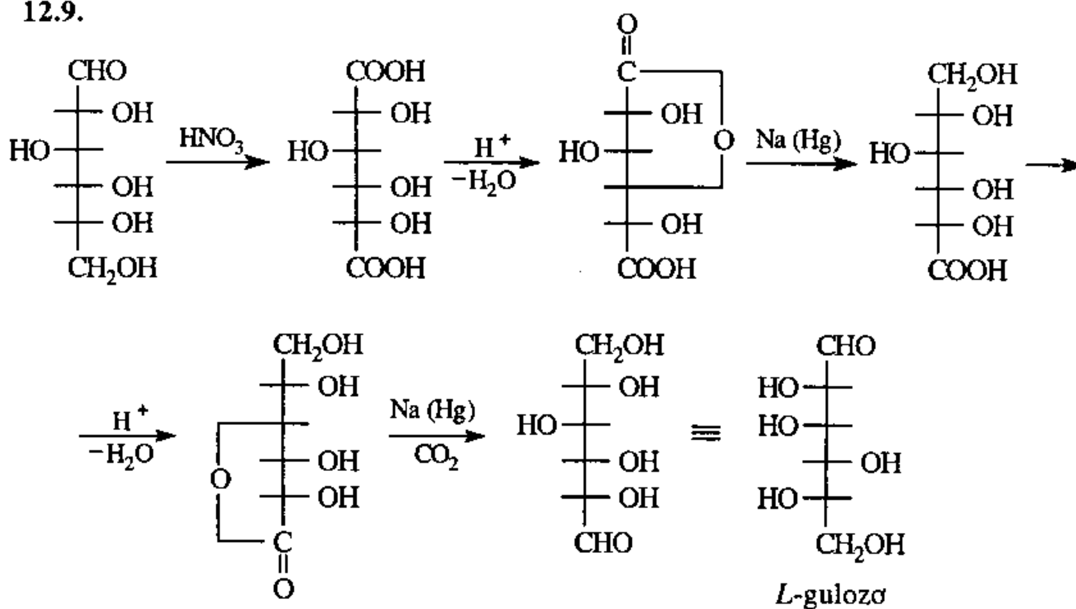


12.8.



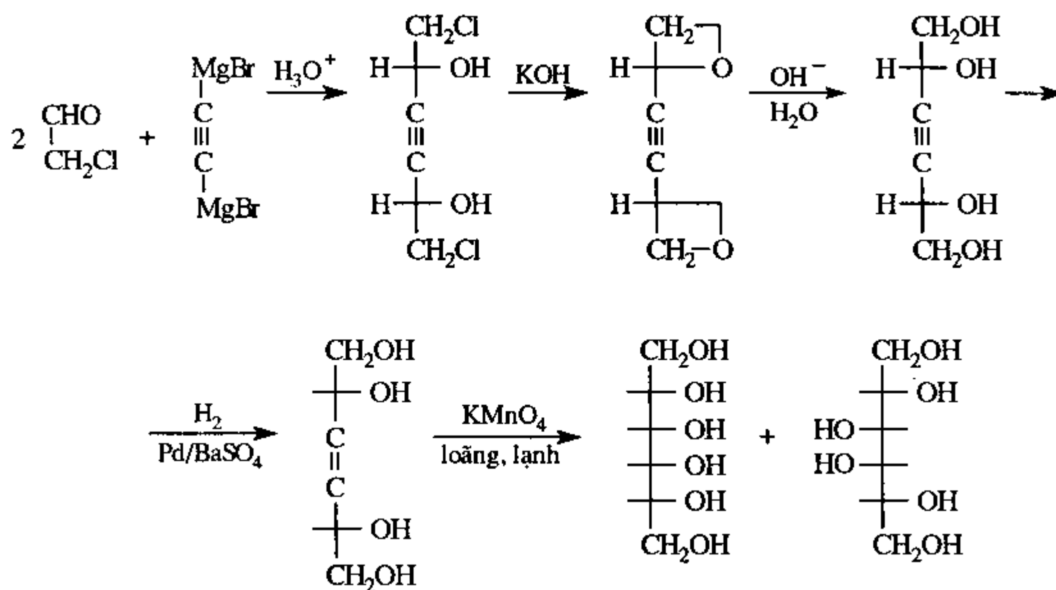
D-galactopiranozơ

12.9.

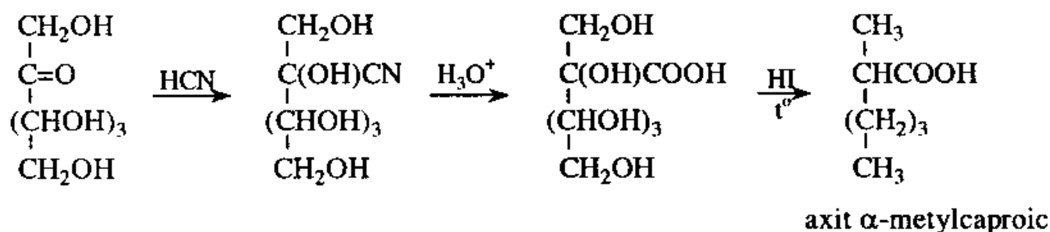


L-gulozơ

12.10.

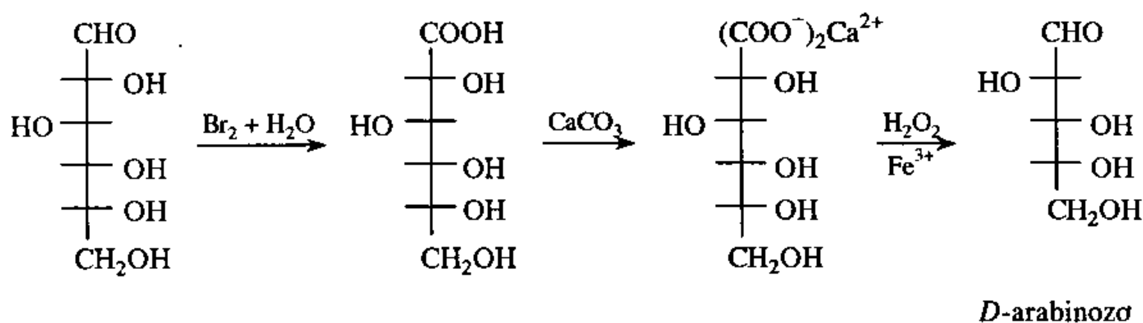


12.11. Chuyển glucozơ thành fructozơ như bài 12.3, tiếp theo thực hiện như sau:

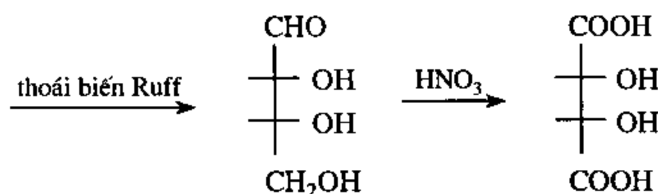


axit α-metylcaproic

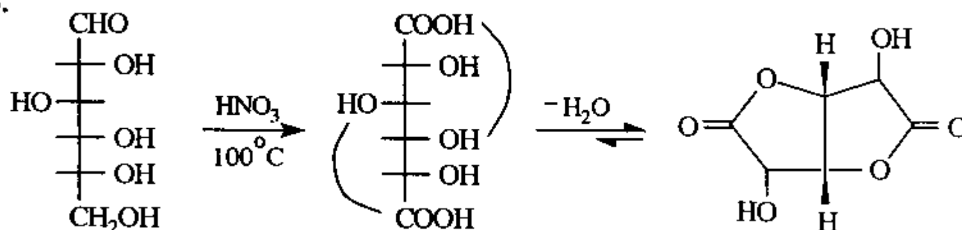
12.12.



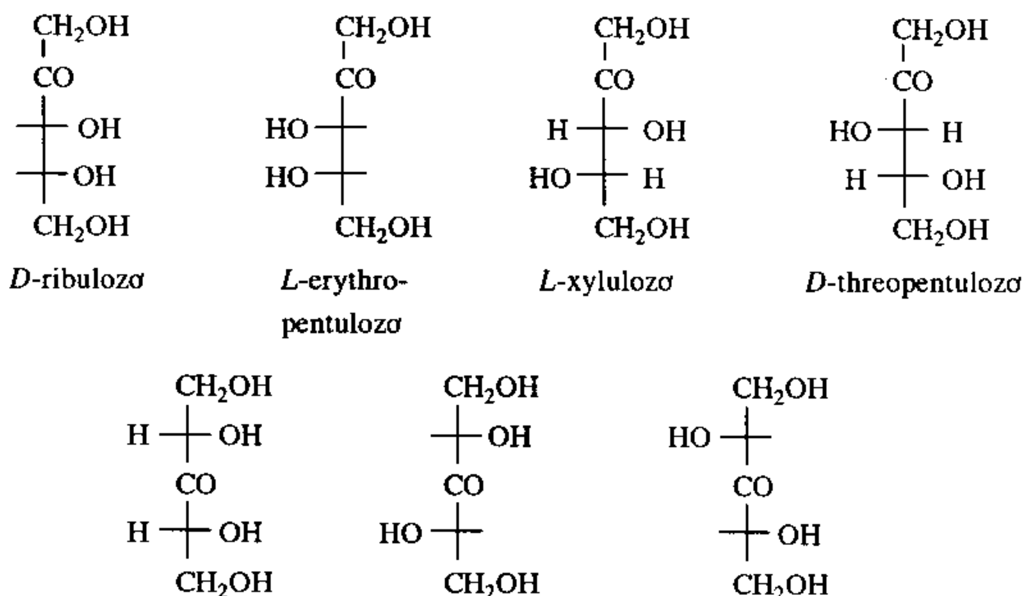
D-arabinozơ



12.13.

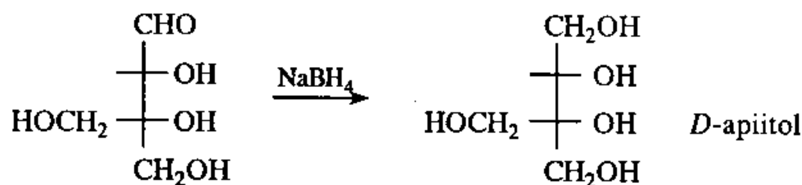


12.14. Có 7 đồng phân:

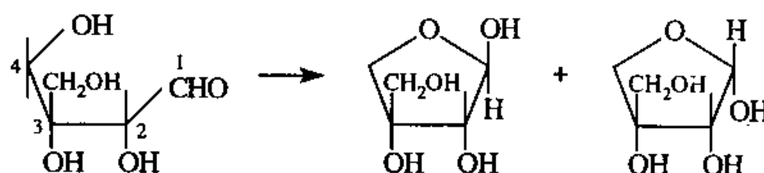


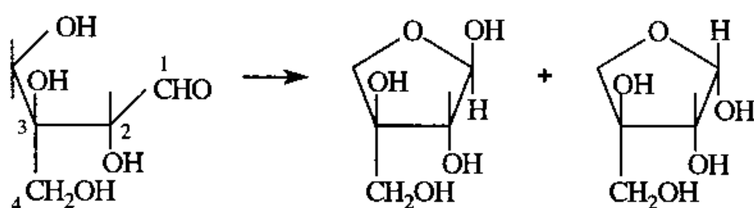
12.15. a) Apiozơ có một tâm bất đối ở C_2.

b) Khi khử hoá vẫn còn quang hoạt:



c) Có 3 cacbon bất đối, 4 dạng đồng phân:

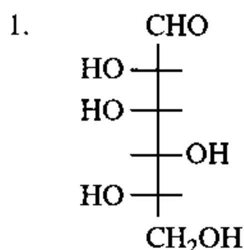




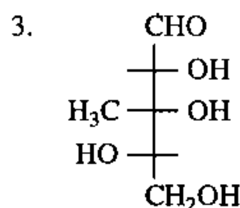
12.16.

a) 1 và 3 là đường thuộc dãy *L*:

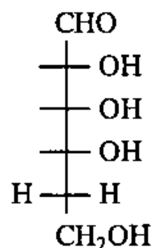
1.



3.

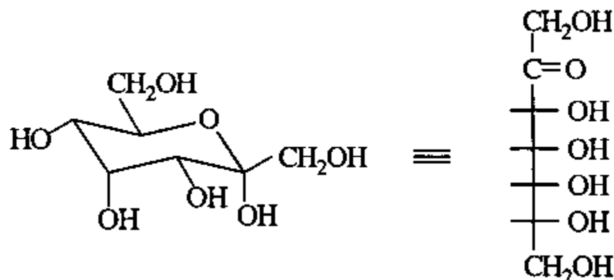


b) 2 là đường đeoxi:



c) đường số 3 là đường có mạch nhánh.

d) 4 là dạng xeton:

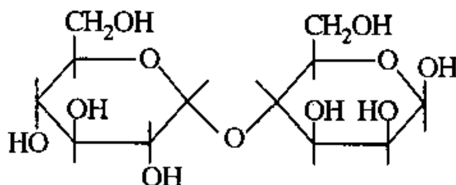


e) 2 là dạng furanozơ.

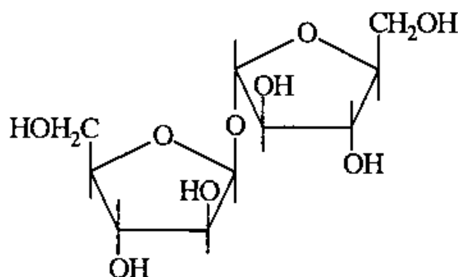
f) dạng α-piranozơ của *D*-xetozơ.

12.17.

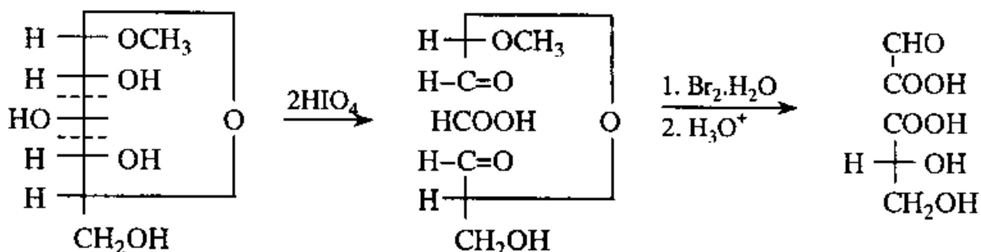
a)



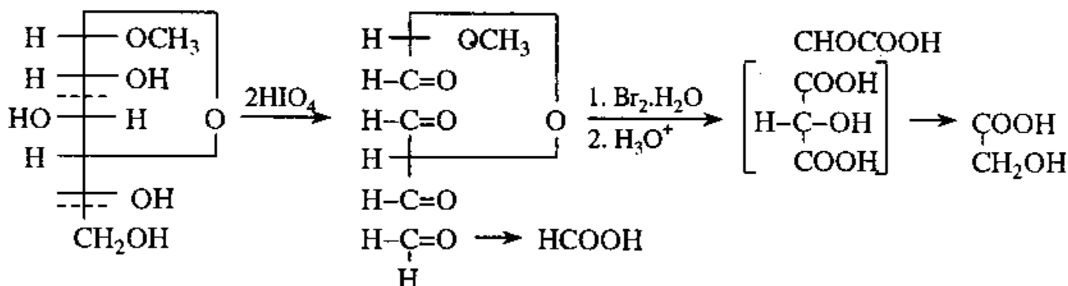
b)



12.18.

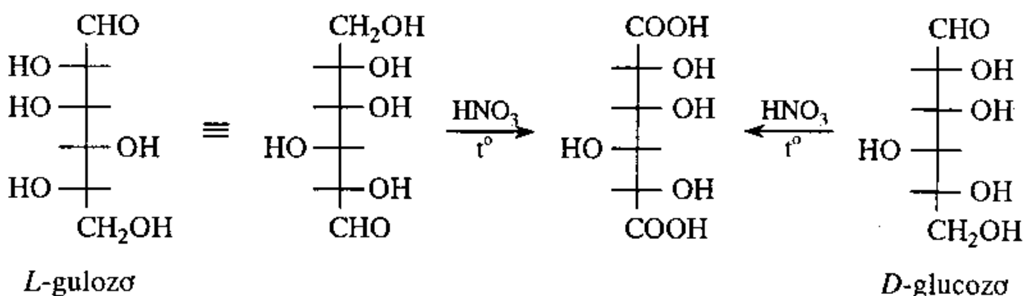


Metyl α-*D*-glucopiranozit

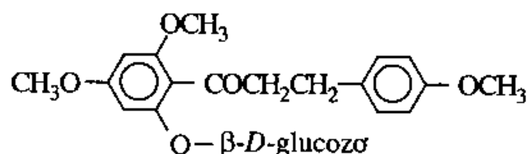


12.19.

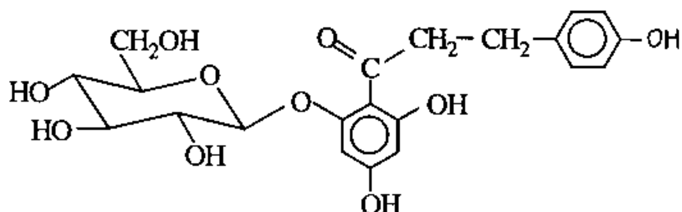
Đó là *L*-gulozơ. Thật vậy:



12.20. Dựa vào kết quả thuỷ phân ta có công thức:

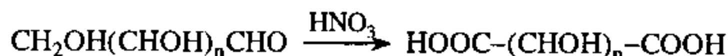


Vậy công thức cấu trúc của phlorizin là:



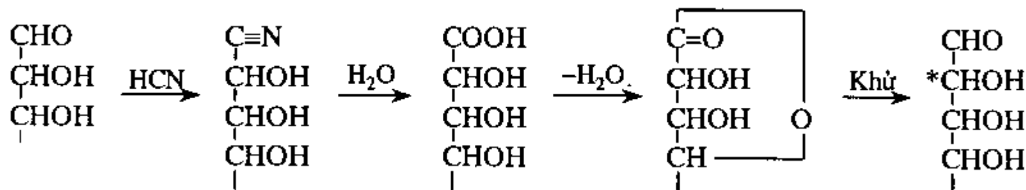
12.21.

- Oxi hoá bằng HNO_3:



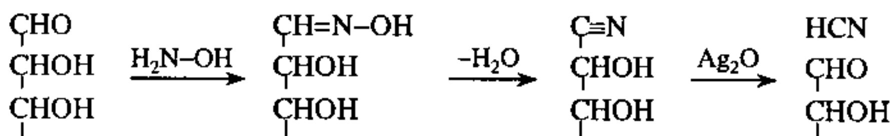
$$CH_2OH(CHOH)_nCHO \xrightarrow{HNO_3} HOOC\text{–}(CHOH)_n\text{–}COOH$$

- Tổng hợp Kiliani:

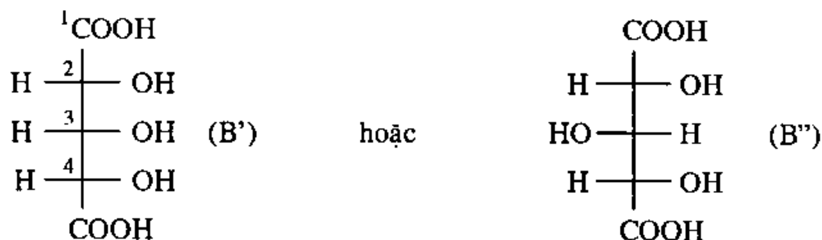


Nhờ tổng hợp này mà ta có thêm 1 cacbon bất đối mới (*).

- Thoái biến Wöhl:



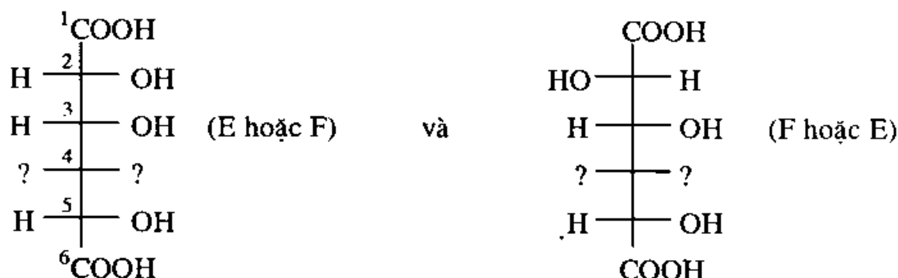
Điaxit nhận được bằng cách oxi hoá A có thể là:



Vì A thuộc dãy *D* nên cấu hình của nguyên tử C^4 được xác định H–4–OH. Mặt khác B không quang hoạt nên phải có mặt phẳng đối xứng trong phân tử, và như vậy cấu hình của C^2 phải cùng phía với C^4.

Ngược lại, C^3 có thể có hai cấu hình làm cho điaxit không quang hoạt (mặt phẳng đối xứng vẫn được bảo toàn).

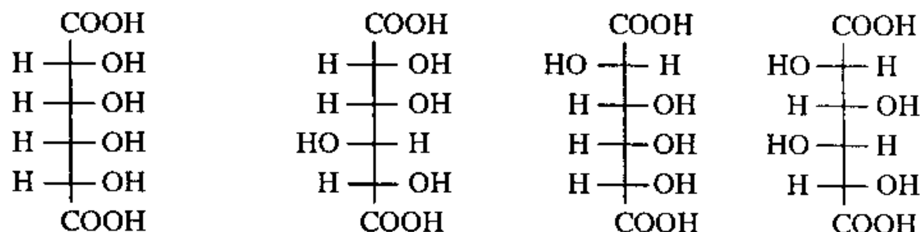
Hai axit E và F khác nhau bởi cấu hình C^2 (cacbon bất đối mới được tạo thành do tổng hợp Kiliani) nhưng đối với các C* khác thì có cùng cấu hình như A hoặc B. Vậy chúng có thể là:



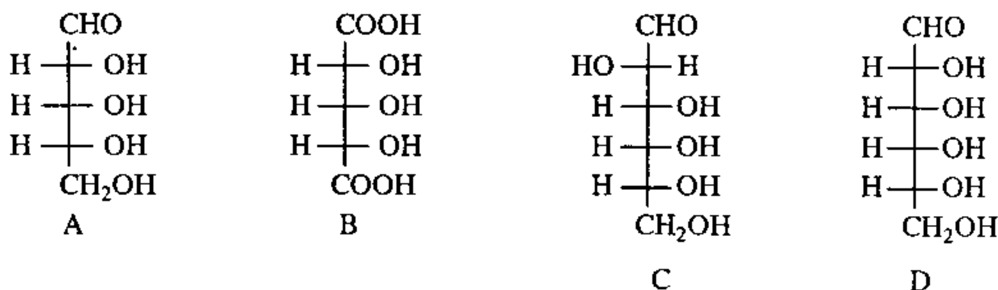
ở đây C^4 là C^3 của điaxit B.

Nếu C^4 ở E và F có cấu hình OH┼ H thì hai điaxit này sẽ quang hoạt nhưng nếu có cấu hình H┼ OH thì công thức bên trái ở trên là công thức của một hợp chất không quang hoạt.

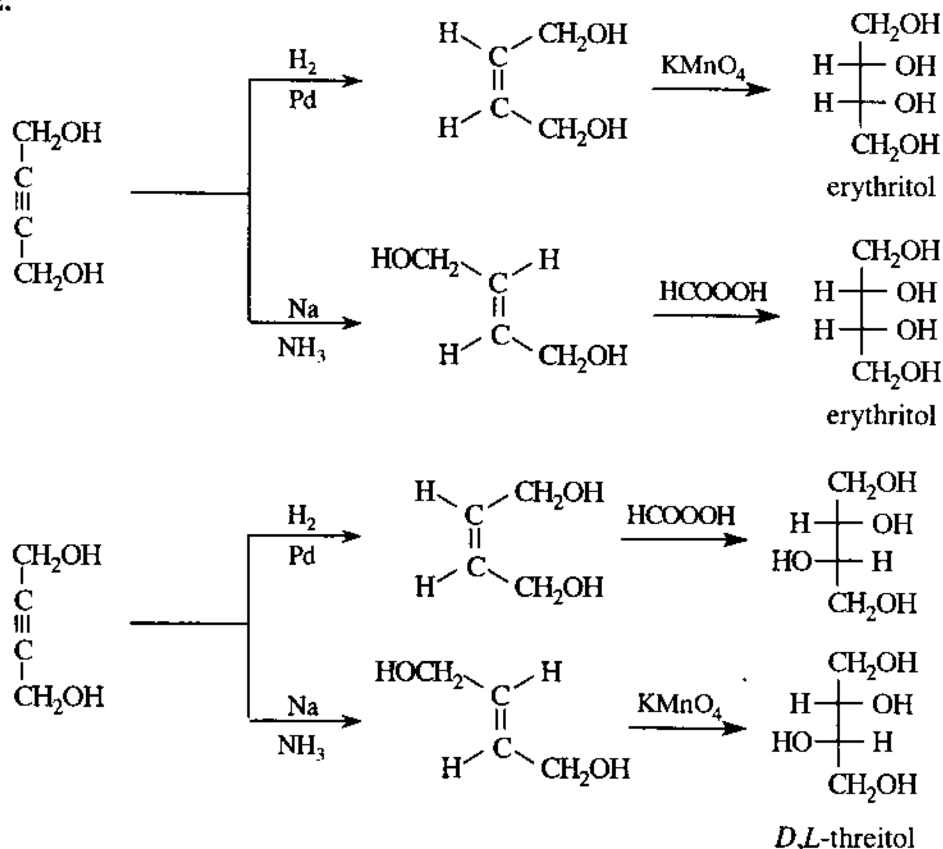
Vậy F là: còn E có thể có 3 cấu hình:



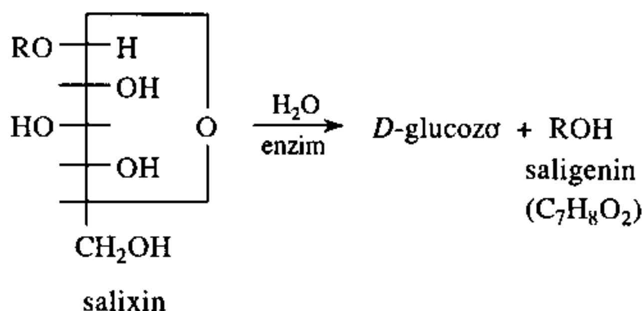
Do đó:



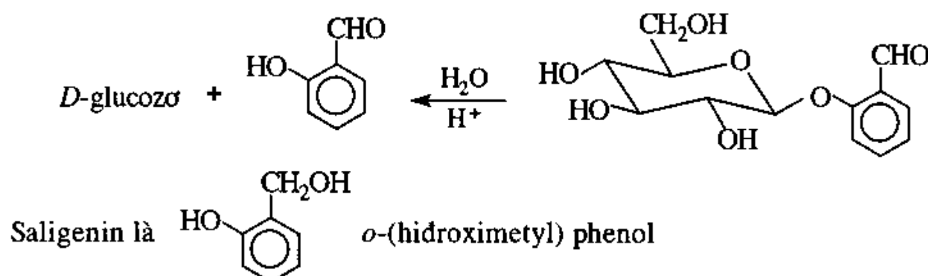
12.22.



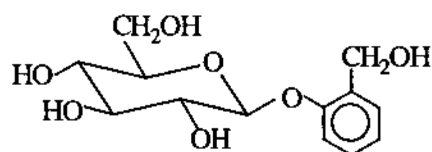
12.23. Salixin là đường không khử và là β-glucozit (thuỷ phân bằng emunxin):



Trong công thức $C_7H_8O_2$, ROH xuất hiện nhân thơm. Tách được anđehit salixylic, điều đó chứng tỏ chỉ oxi hoá nhóm $-CH_2OH$ thành $-CHO$:

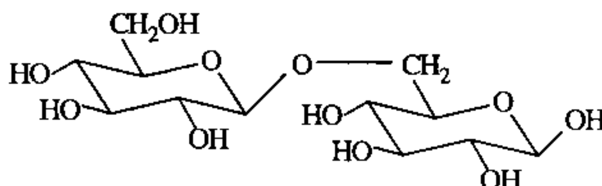


Công thức cấu trúc của salixin là:

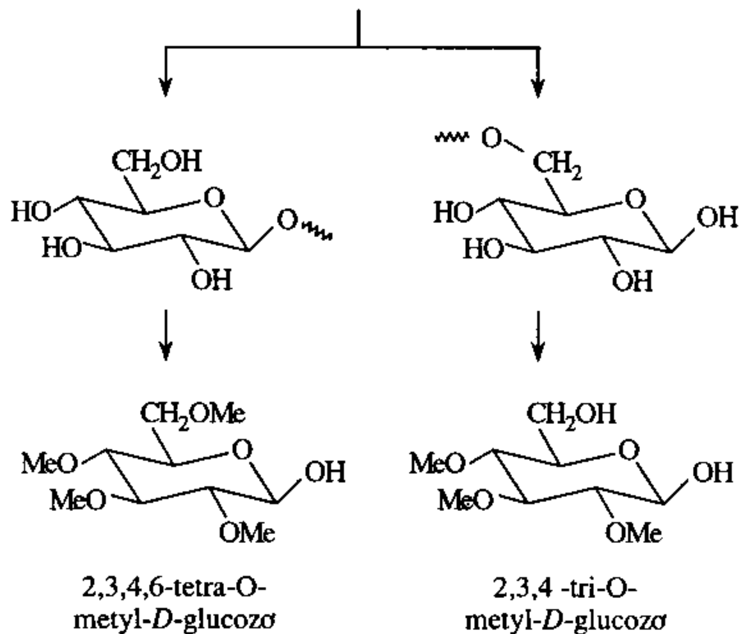


o-(hiđroximetyl) phenyl-β-*D*–glucopiranozit

12.24. Công thức của gentiobiozơ là:



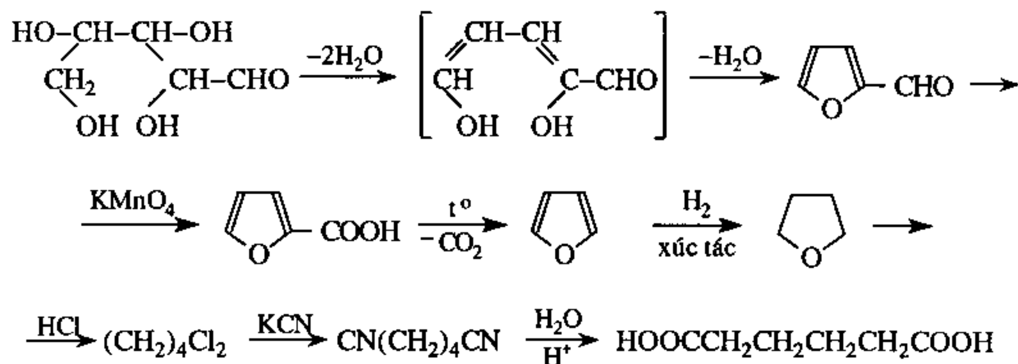
6-O-(β-glucopiranozyl)-*D*-glucopiranozơ



2,3,4,6-tetra-O-
metyl-*D*-glucozơ

2,3,4 -tri-O-
metyl-*D*-glucozơ

12.25.

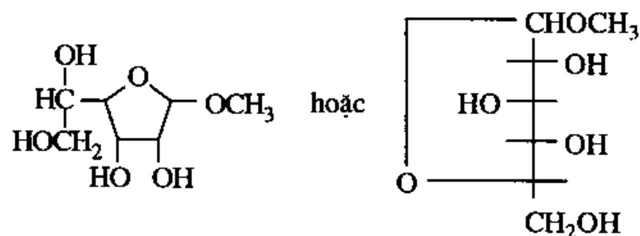


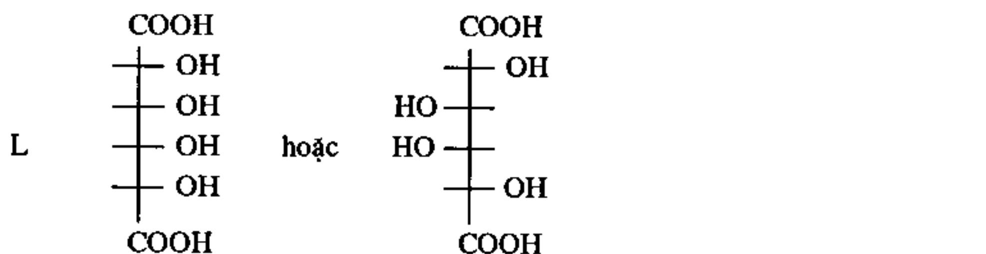
12.26.

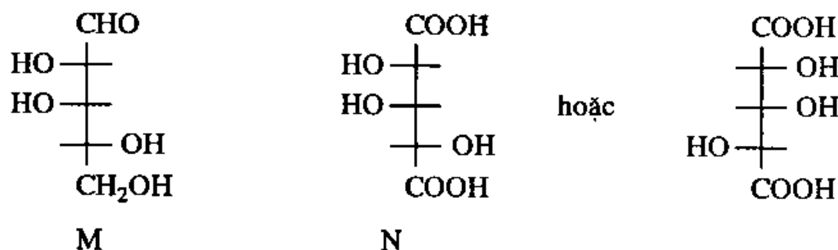
a) Y là metylglicozit

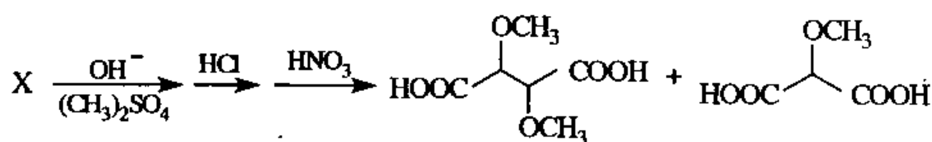
Lập luận tìm ra K, L, M, N.

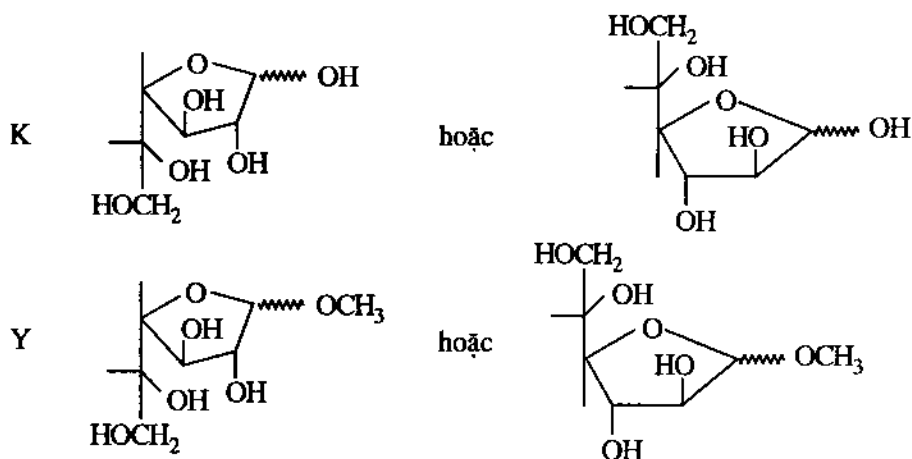
Y tồn tại ở dạng vòng 5 cạnh:









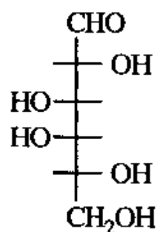


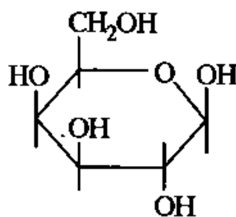
b) Không khẳng định về mặt cấu trúc:

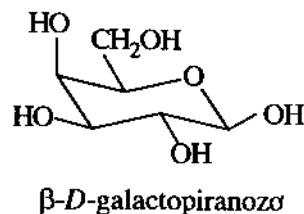
- Cấu hình ở C anome;
- Các vấn đề thảo luận đều đúng cho cả dãy *D* lẫn dãy *L*.

12.27.

a) *D*-galactozơ

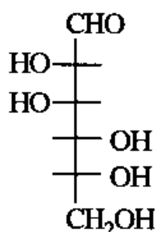


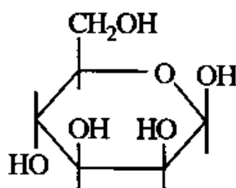


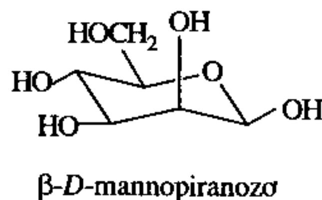


β-*D*-galactopiranozơ

b) *D*-mannozơ

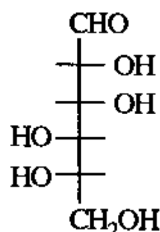


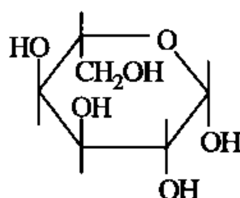


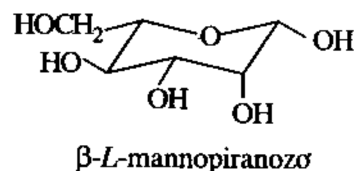


β-*D*-mannopiranozơ

c) *L*-mannozơ

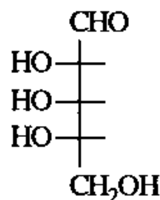


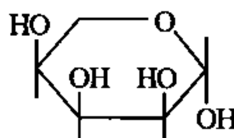


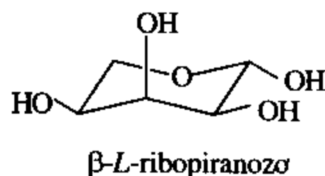


β-*L*-mannopiranozơ

d) *L*-ribozơ

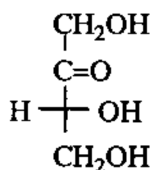




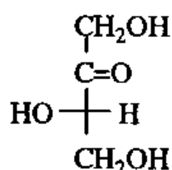


β-*L*-ribopiranozơ

12.28. a) Có hai hợp chất xetotetrozơ, đó là:

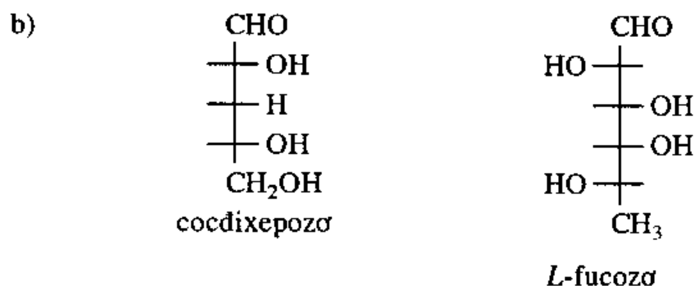


D-erythrulozơ

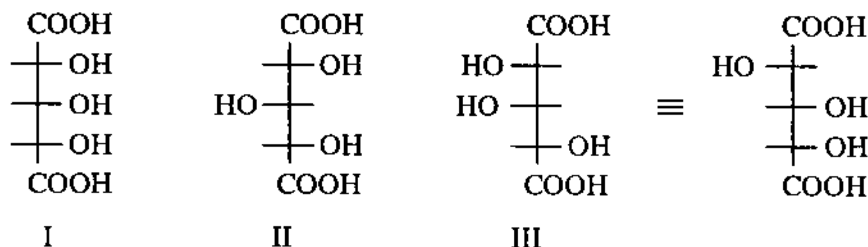


L-erythrulozơ

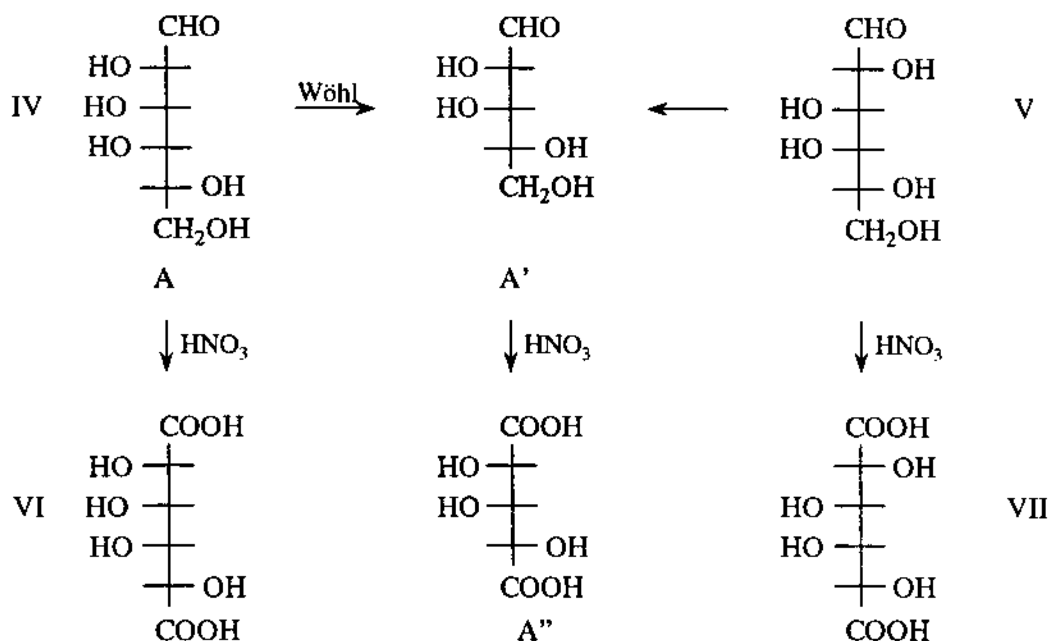
b)



12.29. Anđohexozơ bằng thoái biến Wöhl ta sẽ được anđopentozơ. Oxi hoá bằng HNO_3 ta được 3 điaxit dãy *D* là: HOOC–CHOH–CHOH–CHOH–COOH:

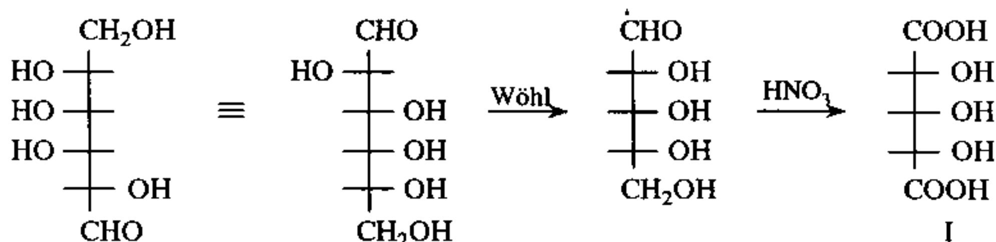


Và chỉ có III là quang hoạt, đó là A". Có hai hợp chất IV và V có khả năng tạo thành A', hai hợp chất này khác nhau cấu hình ở C_2.

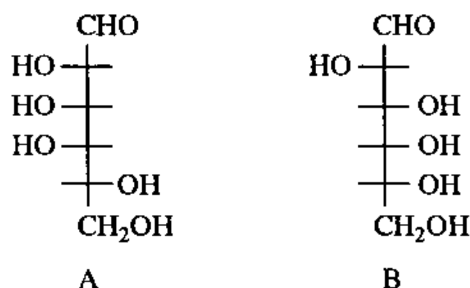


Oxi hoá IV thu được điaxit quang hoạt VI, còn V cho điaxit không quang hoạt VII. Vậy A có cấu trúc IV.

Một anđohexozơ khác khi oxi hoá cũng có thể cho điaxit VI, anđohexozơ này khi thoái biến Wöhl rồi oxi hoá cũng cho điaxit I không quang hoạt:

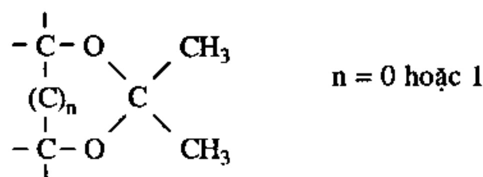


Anđohexozơ đó chính là B. Vậy công thức của A và B là:

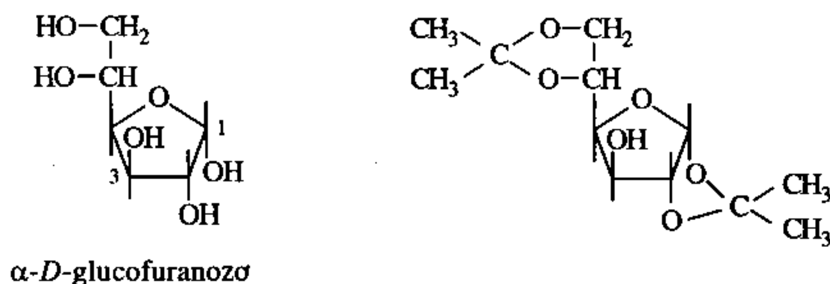


12.30.

a) Các nhóm OH *cis* tạo thành axetal với axeton được gọi là axetonua:



b) Trong *D*-glucopiranozơ chỉ có 1 cặp OH *cis* ở C^2 và αC^1. Tuy vậy, *D*-glucopiranozơ sẽ cân bằng với một vài dạng *D*-glucofuranozơ, dạng này có 2 cặp OH *cis* như hình vẽ dưới đây. Sự hình thành điaxetal kéo cân bằng về phía *D*-glucofuranozơ:

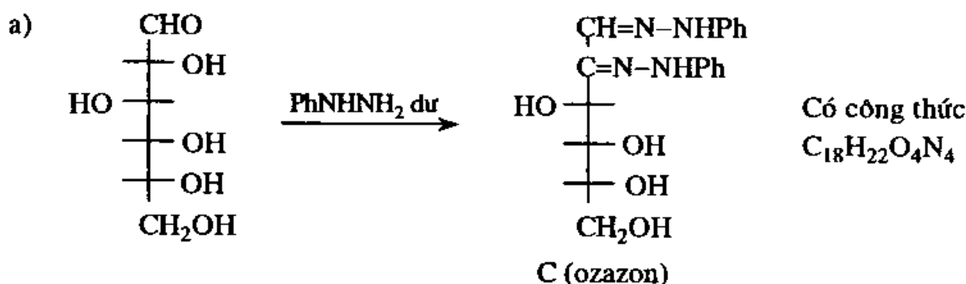


α-*D*-glucofuranozơ

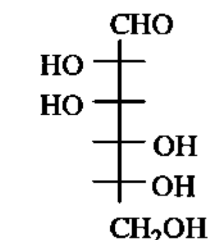
c) OH tự do ở C^3 của điaxetonua được benzyl hoá với $PhCH_2Cl$ / NaOH. Thuỷ phân trong môi trường axit sẽ giải phóng 4 nhóm OH và ta được sản phẩm là *D*-3-benzylglucozơ.

12.31.

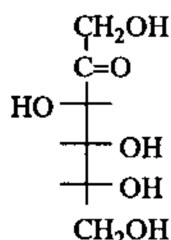
a)



Từ đó suy ra A là *D*-mannozơ và B là fructozơ:

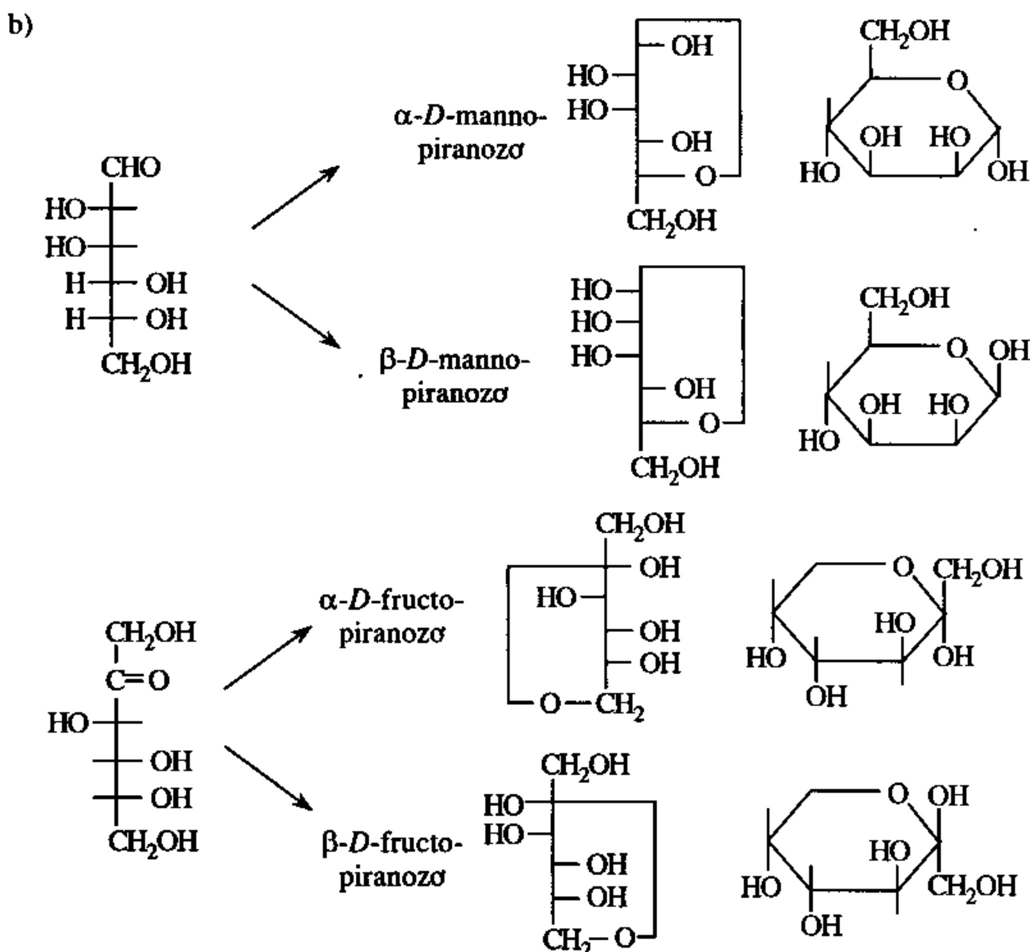


A (epime của *D*-glucozơ)

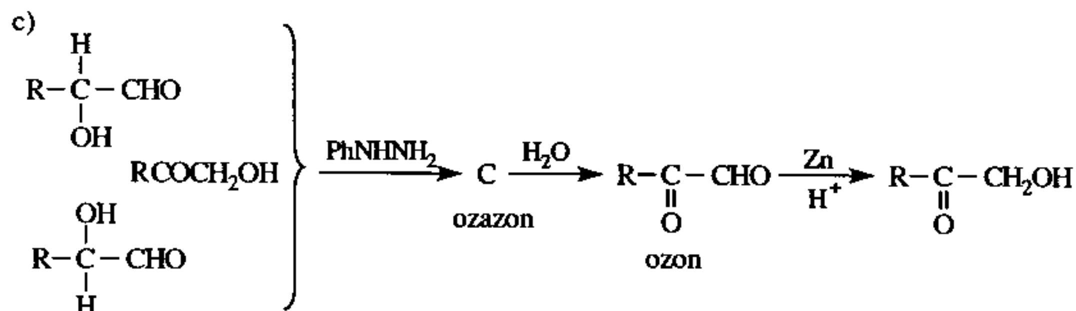


B (hexozơ)

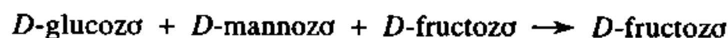
b)



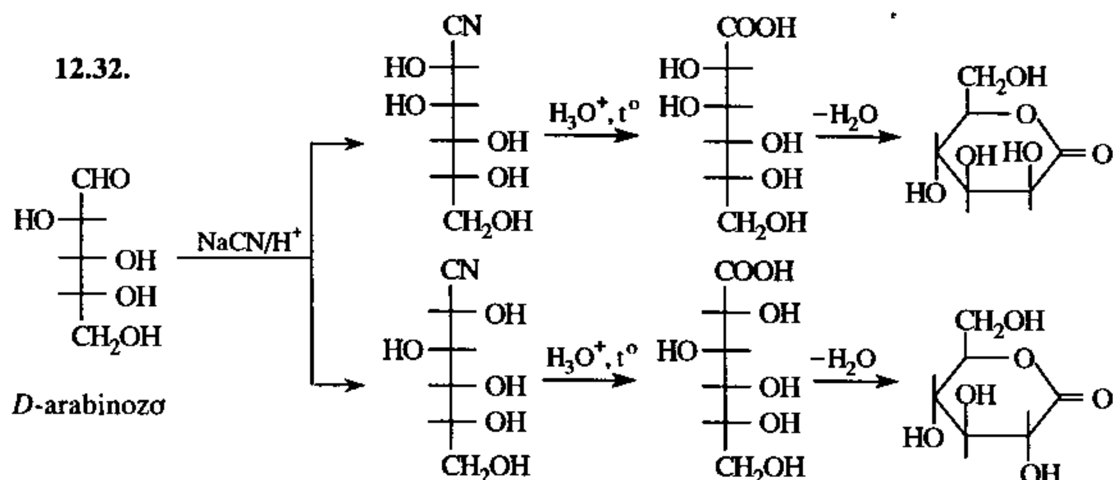
c)

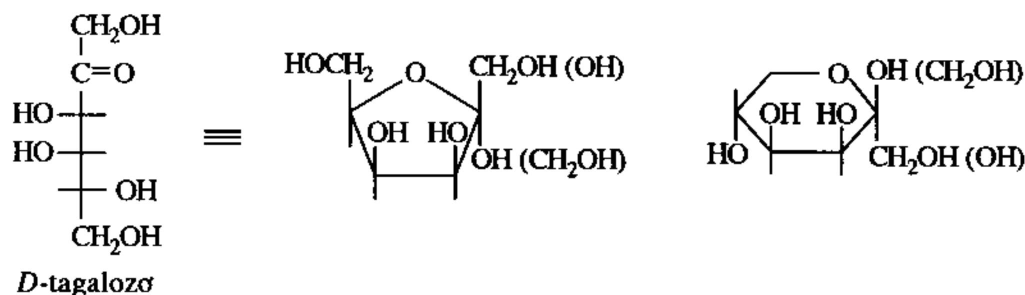


Như vậy ta có thể viết:

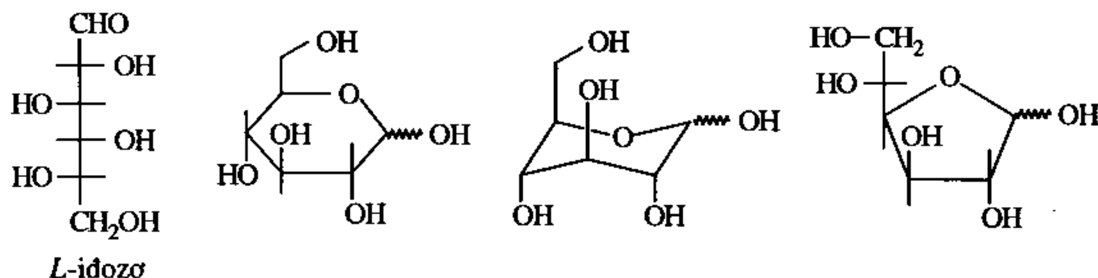


12.32.



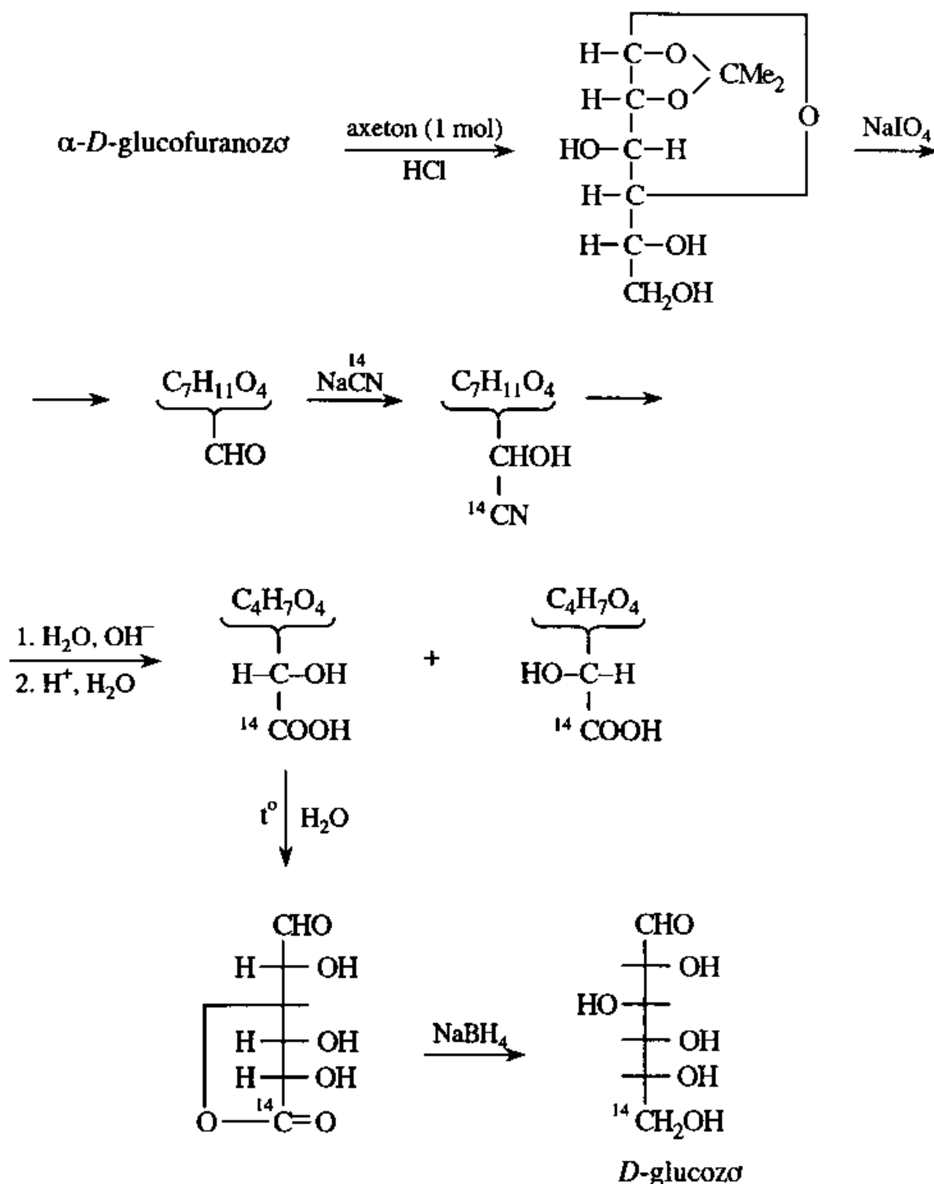


12.33. Để thu được *L*-glucozơ cần phải nghịch chuyển cấu hình của tất cả các nguyên tử cacbon bất đối trong *D*-glucozơ:



12.34. Anđehit phản ứng với hai đương lượng ROH để tạo một axetal, anđohexozơ chỉ phản ứng với một đương lượng ROH. Sở dĩ có sự khác nhau này là vì anđohexozơ đã là hemiaxetal do phản ứng cộng khép vòng nội phân tử giữa-OH và –CHO nên chỉ cần thêm một đương lượng ROH để tạo axetal. Điều này cũng chứng tỏ rằng andohexozơ tồn tại chủ yếu ở dạng vòng.

12.35.



Chương 13. BÀI TẬP TỔNG HỢP

I. BÀI TẬP

13.1. Hợp chất A $C_6H_{12}N_2O_2$ quang hoạt, không tan trong axit loãng và bazơ loãng, phản ứng với HNO_2 trong nước tạo thành B $C_6H_{10}O_4$, khi đun nóng dễ dàng mất nước chuyển thành C, $C_6H_8O_3$. Hợp chất A phản ứng với dung dịch brom và NaOH trong nước tạo thành D $C_4H_{12}N_2$, D phản ứng với HNO_2 khi có mặt HCl cho etylmetylxeton. Viết các phương trình phản ứng tương ứng và công thức cấu trúc của các hợp chất A, B, C, D.

13.2.

a) Đietylxeton ngưng tụ với natri axetilua trong NH_3 lỏng, sau khi thuỷ phân sẽ tạo thành A, hiđrat hoá A với sự có mặt của thuỷ ngân sunfat được B. Hãy viết công thức cấu tạo của B.

b) Khi xử lí với axit khan, chất B sẽ chuyển dần thành đồng phân C, biết rằng C không cho phản ứng halofom. Viết cơ chế chuyển vị khi có mặt axit, bazơ.

c) Sẽ thu được sản phẩm nào khi chuyển vị các hiđroxixeton dưới đây trong môi trường axit: 1-fomylxiclohexanol, 1-axetylxiclopentanol và 1-benzoylxiclopentanol.

13.3. Khi đun nóng hợp chất A sẽ chuyển thành B, C và D. Phản ứng được thúc đẩy khi chiếu xạ. Hãy viết công thức cấu trúc của B, C, D và minh hoạ cách hình thành các sản phẩm này.

2 Me⁀⁀⁀C(Me)(Me)–O–Cl (A) $\xrightarrow{t^o}$ C_4H_9Cl (B) + C_3H_6O (C) + $C_7H_{15}ClO$ (D)

13.4. Hợp chất A, $C_4H_8O_3$ quang hoạt, tan tốt trong nước (cho dung dịch có phản ứng axit với giấy quỳ), khi đun mạnh sẽ chuyển thành hợp chất B, $C_4H_6O_2$ không quang hoạt, tan vừa phải trong nước (cho phản ứng axit với giấy quỳ), phản ứng với $KMnO_4$ mãnh liệt hơn nhiều so với chất A. Oxi hoá A bằng dung dịch axit cromic loãng sẽ chuyển thành chất lỏng bay hơi C, C_3H_6O. C không phản ứng với $KMnO_4$ nhưng cho kết tủa với iot trong dung dịch kiềm. Viết công thức cấu trúc của các hợp chất và các phương trình phản ứng. Bằng cách mô tả ở trên đã đủ điều kiện để xác định cấu trúc của A chưa? Giải thích.

13.5. Hai hợp chất X và Y có công thức C_4H_8O. X làm mất màu nước brom, làm sủi bọt khi tác dụng với Na kim loại, khi tương tác với axit cromic chuyển từ vàng sang xanh. Với thuốc thử Luca thì X không phản ứng. Hợp chất Y với các tác nhân kể trên không có phản ứng. Hãy dự đoán đó là những chất gì?

13.6. Xibeton có công thức $C_{17}H_{30}O$ bị oxi hoá nhẹ nhàng cho hai axit là axit octandioic và axit nonandioic. Hãy gọi tên xibeton theo danh pháp IUPAC và chuyển hỗn hợp đồng phân của nó thành *cis*-xibeton.

13.7. Hợp chất A, C_7H_8O quang hoạt, có khả năng hấp thụ 1 mol hiđro khi có mặt platin.

Khử hoá A bằng phương pháp Wolff - Kischner thu được B không quang hoạt. Oxi hoá B bằng $KMnO_4$ thu được axit xiclopentan-1,3-đicacboxylic. Khử hoá A bằng $LiAlH_4$ được C quang hoạt. Loại nước C được D không quang hoạt. Hiđro hoá D hoặc B người ta đều nhận được E.

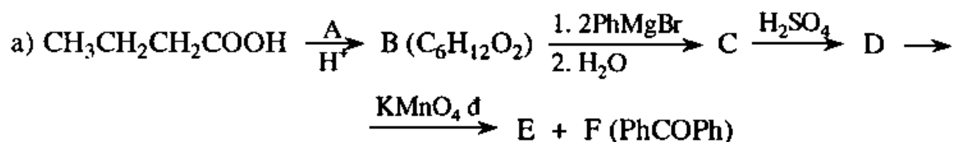
Oxi hoá D bằng $KMnO_4$ sẽ thu được F mà khi nhiệt phân sẽ thu được axit glutaric.

Hãy xác định công thức của các hợp chất từ A đến F.

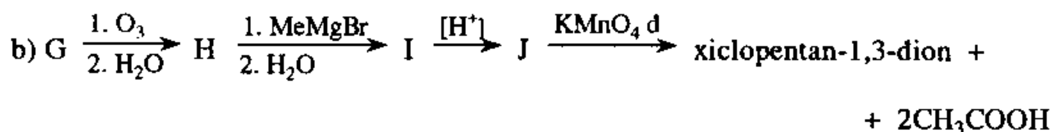
13.8. Hợp chất A phản ứng với natri nitrit và HCl cho B và khí. B chuyển thành C khi phản ứng với HBr. Cho C phản ứng với A nhận được D. Mặt khác, cho B tiếp xúc với Cu ở 300^oC thì được E, E phản ứng với D và hiđro khi có mặt niken sẽ cho tripropylamin. Hãy xác định công thức của A, B, C, D, E.

13.9. Cho axetophenon tương tác với benzanđehit trong môi trường kiềm thu được hợp chất A. B là sản phẩm tách nước của A, khi cho tác dụng với HCN thì được hỗn hợp hai chất C, C', trong đó C có phản ứng với 2,4-đinitrophenylhiđrazin. Thuỷ phân C thu được D có công thức $C_{16}H_{14}O_3$. Khử hoá D thì được E, loại nước E được F. Làm thế nào để chuyển F thành 2-metyl-3,5-điphenylpentan-2,5-điol bằng các hoá chất tuỳ chọn.

13.10. Hãy xác định công thức của các hợp chất trong các dãy phản ứng sau:



$$\text{a) } CH_3CH_2CH_2COOH \xrightarrow[H^+]{A} B\,(C_6H_{12}O_2) \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ 2PhMgBr} C \xrightarrow{H_2SO_4} D \xrightarrow{KMnO_4\ đ} E + F\,(PhCOPh)$$



$$\text{b) } G \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ O_3} H \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ MeMgBr} I \xrightarrow{[H^+]} J \xrightarrow{KMnO_4\ đ} \text{xiclopentan-1,3-đion} + 2CH_3COOH$$

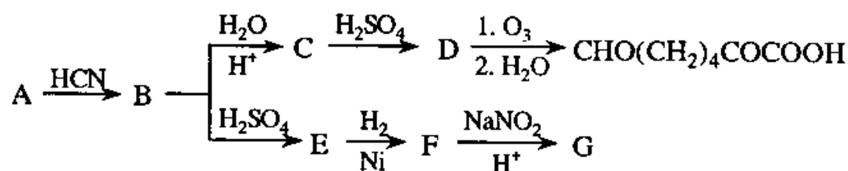
13.11. Khử hoá axeton bằng magie thu được hợp chất A, trong môi trường axit A sẽ chuyển thành B. Hợp chất B khi có mặt iot và môi trường kiềm sẽ chuyển thành axit $C_5H_{10}O_2$ và iođofom.

Hiđro hoá B được C, hợp chất này khi có mặt axit sẽ loại nước thành D. Xử lí D với $KMnO_4$ loãng thì nhận lại A.

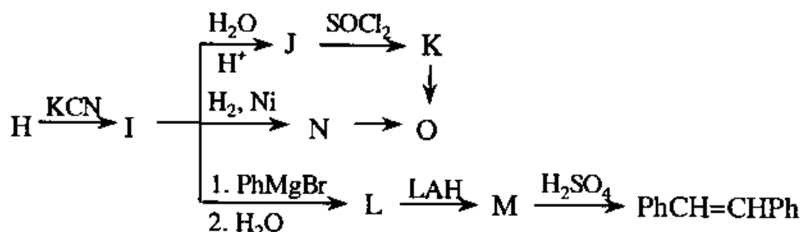
Hãy xác định công thức của A, B, C, D.

13.12. Thực hiện các dãy chuyển hoá sau:

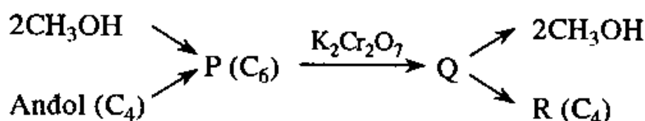
a)



b)



c)



13.13. Hợp chất X (C_6H_9OBr) phản ứng với metanol trong môi trường axit sinh ra Y ($C_8H_{15}O_2Br$). Cho Y phản ứng với Mg trong ete khan, sau đó cho phản ứng tiếp với anđehit fomic được chất E. Thuỷ phân E trong môi trường axit được F, đehiđrat hoá F thu được 2-vinylxiclopentanon.

a) Hãy xác định công thức cấu tạo của X.

b) Nếu muốn điều chế F đi từ X, có nhất thiết phải qua các giai đoạn như trên không? Vì sao?

13.14. Hợp chất A phản ứng với PCl_3 cho B, khử hoá B bằng H_2, Pd nhận được benzanđehit. Mặt khác cho B tương tác với NH_3 thu được C, xử lí C với brom trong môi trường kiềm thì được D. Từ B có thể nhận được E bằng cách cho phản ứng với benzen và xúc tác $AlCl_3$. E chuyển thành F khi xử lí với hiđroxylamin, trong môi trường axit hợp chất F sẽ chuyển thành G. Hãy xác định công thức cấu trúc các hợp chất từ A đến G, biết rằng G cũng có thể nhận được khi cho B phản ứng với D.

13.15.

a) Cho xeten phản ứng với điazometan ở -78^oC trong điclometan thu được A. Sản phẩm này chỉ có thể được tách ra dưới dạng hemiaxetal B, $C_4H_8O_2$ khi cho vào hỗn hợp phản ứng 1 mol metanol ở -78^oC. Hãy xác định công thức của A và B.

b) Lấy 1 mol B phản ứng với 2 mol vinyl magie bromua trong THF khan, sau khi thuỷ phân bằng dung dịch nước sẽ nhận được C. Xử lí C với HOCl rồi loại nước thì được D. D phản ứng với 1 mol trietylamin tạo thành E, C_5H_6O.

c) Sản phẩm C tác dụng với HBr khan trong CH_2Cl_2 khan cho phép nhận được F, C_5H_8O.

d) Xử lí A mới sinh ra bằng đimetylamin ở -78^oC cho G, chất này phản ứng với axeton trong môi trường axit cho H có tên 1-N,N-đimetylamino-1-axetonylxiclopropan.

Hãy viết công thức cấu trúc của các chất trong các giai đoạn trên. Dùng mũi tên cong chỉ rõ sự tương tác của các chất để tạo thành sản phẩm.

13.16. Khi bị xử lí với axit clohiđric loãng hợp chất A, $C_{14}H_{22}O_2$, cho hợp chất B, $C_{10}H_{12}O$. Khi phản ứng với brom và NaOH hợp chất B chuyển thành C, $C_9H_{10}O_2$. Khi bị đun nóng với hiđrazin và KOH trong glicol, B chuyển thành D, $C_{10}H_{14}$. Cho B tác dụng với benzanđehit và dung dịch natri hiđroxit loãng, ta nhận được E, $C_{17}H_{16}O$. Khi bị oxi hoá mạnh, các hợp chất A, B, C và D đều cho axit phtalic. Từ các dữ kiện vừa nêu hãy suy ra cấu trúc của các hợp chất A, B, C, D và E và trình bày rõ các chuyển hoá ấy.

13.17. Khi đun nóng hợp chất A, $C_4H_{10}O$ với axit sunfuric thu được hợp chất B. B có thể kết hợp 1 phân tử Cl_2 và sản phẩm C này được xử lí với $NaNH_2$ cho D, C_4H_6. D phản ứng với CH_3MgBr cho E và giải phóng khí. Mặt khác, cho D tác dụng với BH_3 sau đó với H_2O_2/OH^- thì nhận được F, C_4H_8O. Phản ứng của E với F sau đó thuỷ phân cho G, hợp chất này bị hiđro hoá với xúc tác Pd / $BaCO_3$ cho H, $C_8H_{16}O$. Hãy xác định công thức cấu tạo của các hợp chất từ A đến H.

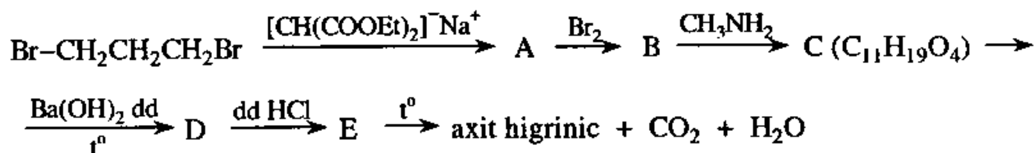
13.18. Axit mevalonic hay axit 3,5-đihiđroxi-3-metylpentanoic giữ vai trò quan trọng trong quá trình sinh tổng hợp tecpenoit và steroit.

a) Đun axit (*R*)-mevalonic với dung dịch axit vô cơ thu được sản phẩm A, $C_6H_{10}O_3$. Dùng công thức cấu tạo viết phương trình phản ứng. Dùng công thức lập thể trình bày cơ chế phản ứng. Cho biết cấu hình của A.

b) Khi khử nhóm cacbonyl của A thu được sản phẩm B, $C_6H_{12}O_3$. B dễ bị chuyển hoá nhờ xúc tác axit tạo thành C, $C_6H_{12}O_3$. Viết công thức cấu trúc của B và C có ghi kí hiệu cấu hình. Trình bày cơ chế của phản ứng chuyển B thành C.

13.19. Higrin X, $C_8H_{15}ON$ là một ancaloit được tìm thấy trong cây côca. Hãy xác định công thức cấu tạo của higrin, biết rằng higrin có những tính chất cơ bản sau: higrin không tác dụng với benzensunfoclorua, không tan trong kiềm nhưng tan trong dung dịch HCl. Higrin tác dụng với phenylhiđrazin và cho phản ứng iodofom. Nếu oxi hoá higrin bằng CrO_3 sẽ tạo thành axit higrinic $C_6H_{11}O_2N$.

Có thể tổng hợp axit higrinic bằng chuỗi phản ứng sau:



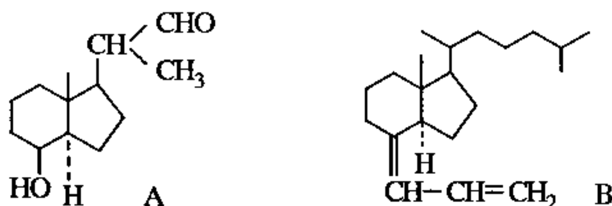
13.20. Một axit cacboxylic A tồn tại nhiều hơn 4 đồng phân cấu hình. A làm mất màu nhanh dung dịch $KMnO_4$ loãng và dung dịch brom trong CCl_4. Khử A bằng H_2, xúc tác

niken, đun nóng cho axit tetracosanoic n-$C_{23}H_{47}COOH$. Oxi hoá A trong điều kiện mãnh liệt cho hai axit có phân tử khối bằng 156 ± 3 và 131 ± 2 đvC.

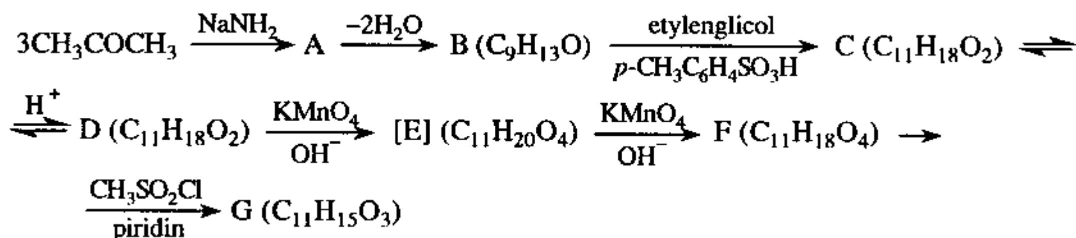
a) Suy ra cấu tạo của axit cacboxylic A.

b) Viết cấu hình các đồng phân có thể của A.

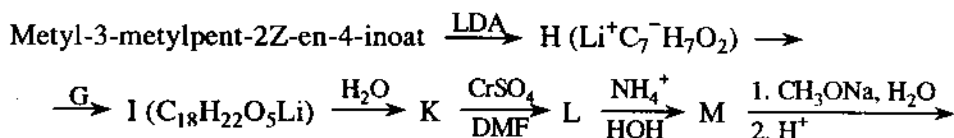
13.21. Trong quá trình tổng hợp toàn phần vitamin D_3 người ta đã chuyển hợp chất A thành hợp chất B. Hãy viết quá trình chuyển hoá đó từ chất A, triphenylphotphin, isopentyl bromua, alyl clorua và các hợp chất cần thiết khác.

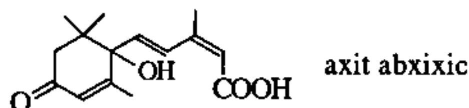


13.22. Axit abxixic thuộc loại sesquitecpenoit có nhiều trong giới thực vật, có tác dụng điều chỉnh giấc ngủ đông của cây cối và cho phép cây tồn tại trong điều kiện môi trường bất lợi. Có nhiều phương pháp tổng hợp axit abxixic, ở đây dẫn ra phương pháp đi từ axeton (để tạo thành dẫn xuất của xiclohexanon) rồi chuyển thành đixeton:



Tiếp theo sẽ nối mạch để tạo thành axit như sau:





axit abxixic

a) Viết công thức cấu trúc của các chất từ A đến M biết rằng hỗn hợp metansunfonyl clorua và piriđin dùng để tách nước ancol bậc ba.

b) Axit có tính quang hoạt không? Có cấu hình như thế nào?

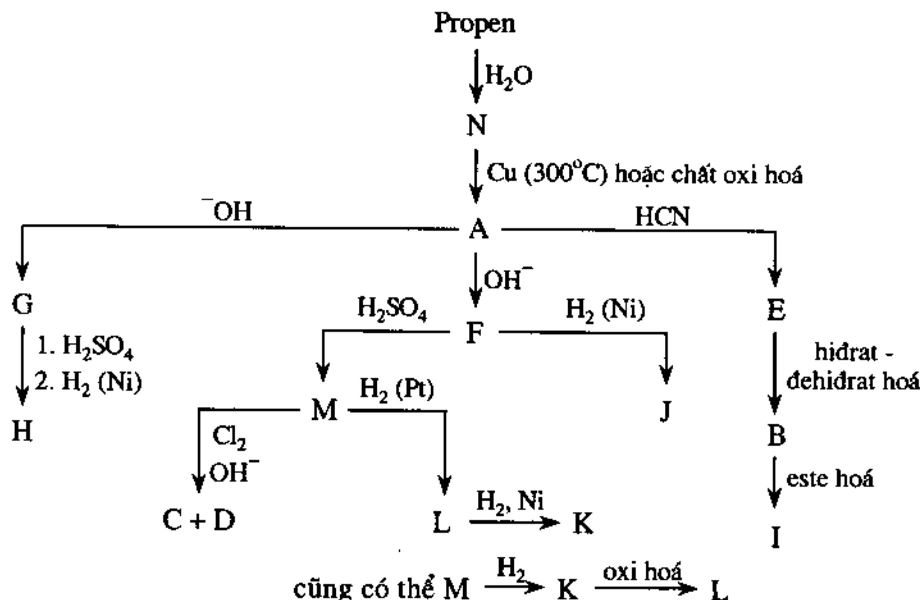
13.23. Hợp chất A có công thức phân tử C_9H_{10}

a) Viết công thức cấu trúc của A biết rằng A làm mất màu brom khi có mặt $AlCl_3$ hoặc H_2O.

b) Khi oxi hoá A bằng dung dịch $KMnO_4 / H_2SO_4$ thu được axit $C_7H_6O_2$. Vậy A ứng với công thức cấu tạo nào?

c) Cho A tác dụng với Cl_2 ở 600°C thu được B, tác dụng axit lên B được C, hidro hoá C thu được D, C_9H_{10}. Hãy cho biết công thức của A.

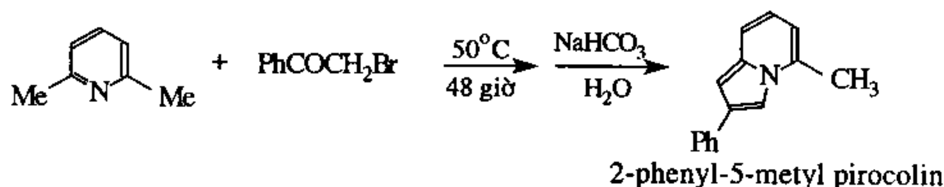
13.24. Hoàn thành sơ đồ phản ứng sau:



cũng có thể M $\xrightarrow{H_2}$ K $\xrightarrow{\text{oxi hoá}}$ L

13.25. Người ta đã điều chế 2-phenylxiclo [3.2.2] azin từ 2,6-lutiđin qua ba giai đoạn:

1) 2-Phenyl-5-metylpirocolin được tạo thành với hiệu suất 86% từ 2,6-lutiđin và phenaxyl bromua:

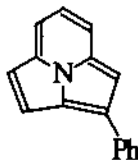


2-phenyl-5-metyl pirocolin

2) Xử lí 2-phenyl-5-metylpirocolin bằng phenyl liti trong ete ở –30°C.

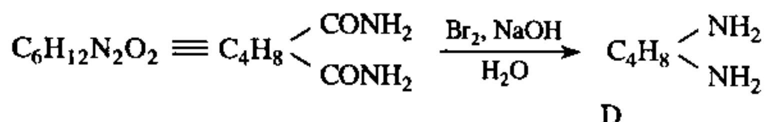
3) Cộng hợp tiếp với N,N-đimetylfomamit và đun trong thời gian ngắn với axit axetic sẽ thu được sản phẩm với hiệu suất 45%.

Viết cơ chế phản ứng xảy ra trong quá trình tổng hợp này. Hãy dẫn ra cấu trúc cộng hưởng quan trọng nhất phù hợp với chính công thức xiclo [3.2.2] azin. So sánh tính bazơ của sản phẩm với anilin, so sánh khả năng nitro hoá với pirol và piriđin. Nhóm nitro vào vị trí nào dễ nhất? Công thức của 2-phenylxiclo [3.2.2] azin:

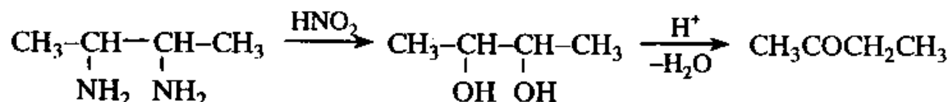


II. HƯỚNG DẪN GIẢI

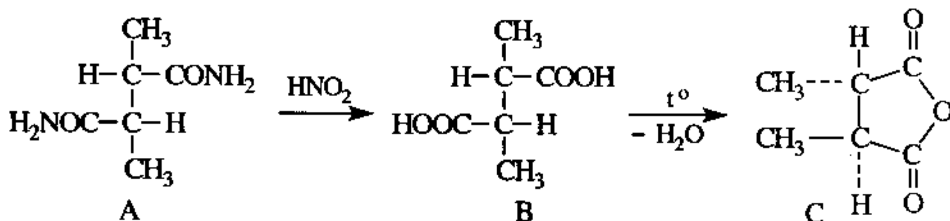
13.1. Khi xử lí A với Br_2 trong NaOH (phản ứng Hopman) mất 2C, như vậy hợp chất phải là điamit:



Hợp chất D là điamin, đeamin hoá khi phản ứng với HNO_2 và chuyển vị giống như chuyển vị pinacolin. Như vậy có thể viết phản ứng sau:

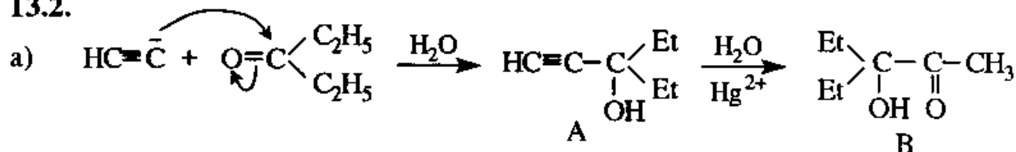


Như vậy, hợp chất A là điamit của axit 2,3-đimetylsucxinic có thể tồn tại ở dạng quang hoạt, phản ứng với axit nitrơ cho axit 2,3-đimetylsucxinic:

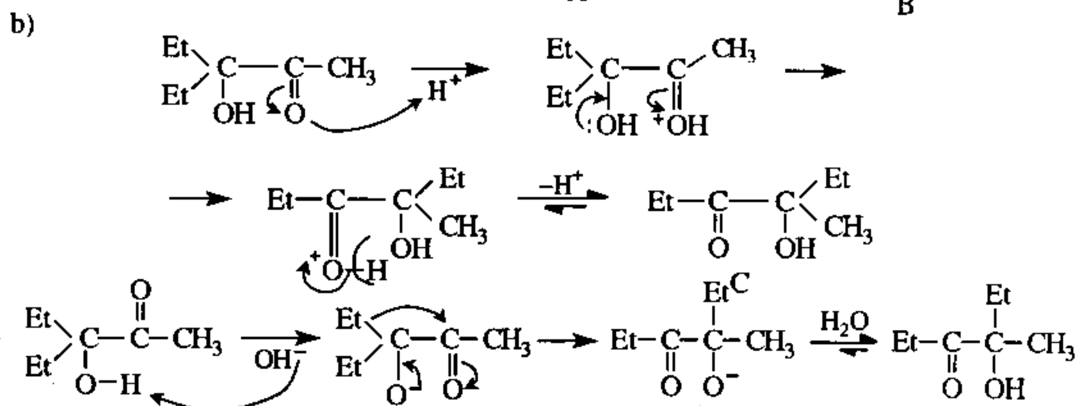


13.2.

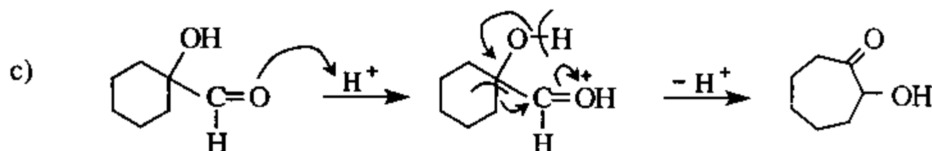
a)

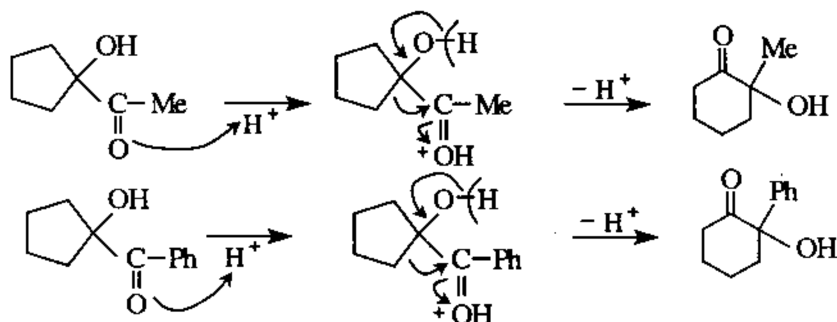


b)

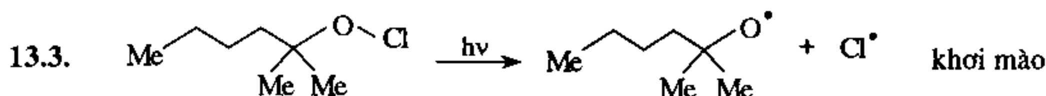


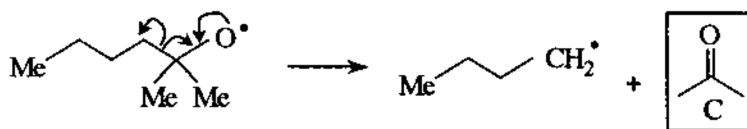
c)

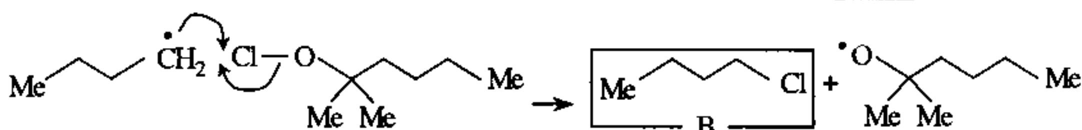


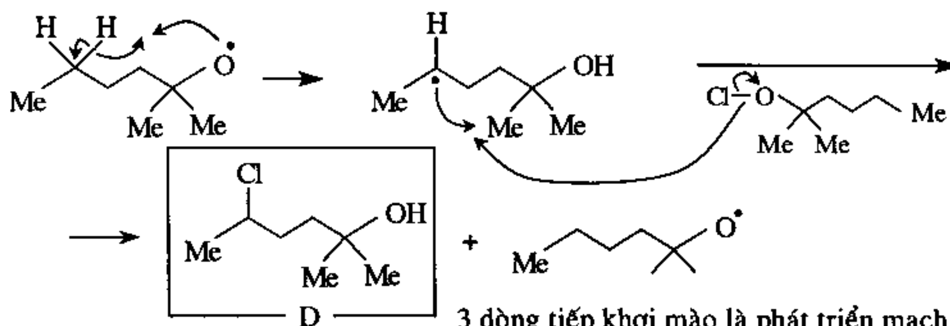


13.3.







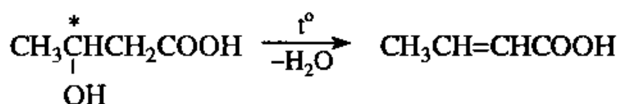


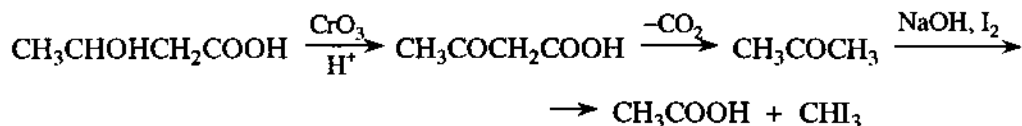
3 dòng tiếp khơi mào là phát triển mạch

13.4. C là axeton CH_3COCH_3

A là $CH_3CHOHCH_2COOH$

B là $CH_3CH{=}CHCOOH$ (*cis, trans*)



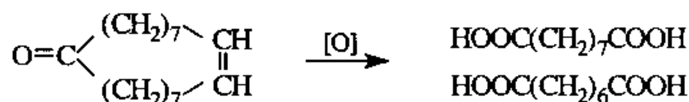


Đã đủ điều kiện để xác định A vì chỉ có β-xetoaxit thì nhóm –COOH mới dễ bị đecacboxyl hoá vì vậy A chỉ là axit 3-hiđroxibutanoic chứ không phải axit 2-hiđroxibutanoic.

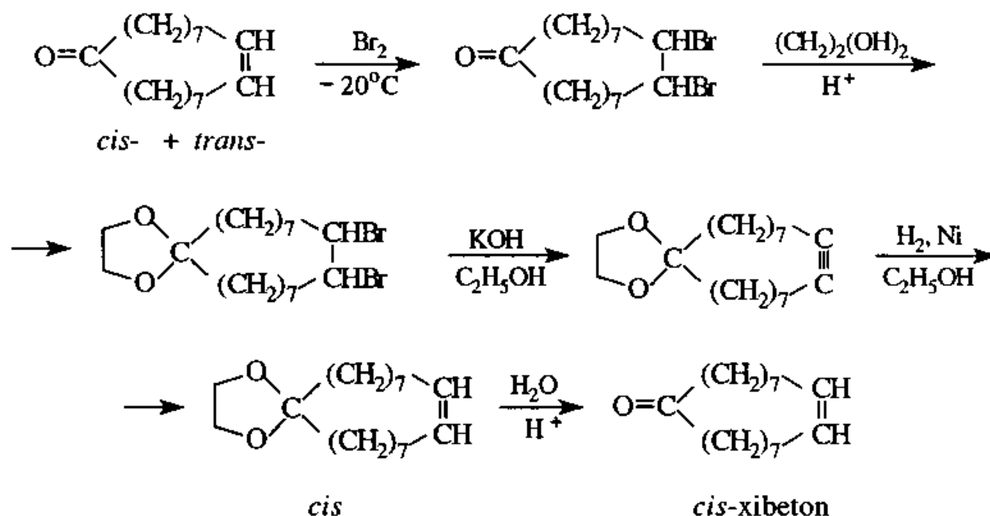
13.5. X là but-1-en-4-ol

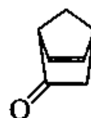
Y là tetrahidrofuran.

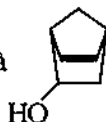
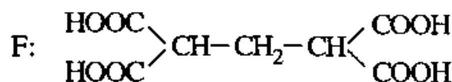
13.6.



Vậy xibeton là xicloheptadex-9-enon



13.7. B là  A là xeton chưa no: 

C là  D:  E:  F: 

13.8. A là propylamin $PrNH_2$

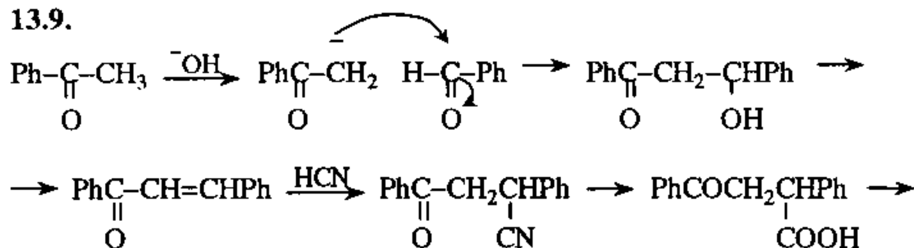
B là propan-1-ol PrOH

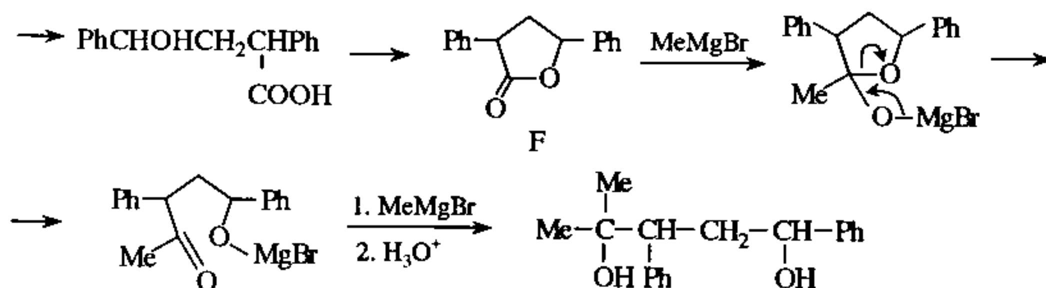
C là propylbromua PrBr

D là đipropylamin PrNHPr

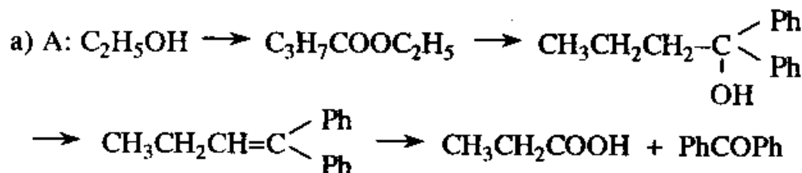
E là propanal C_2H_5CHO.

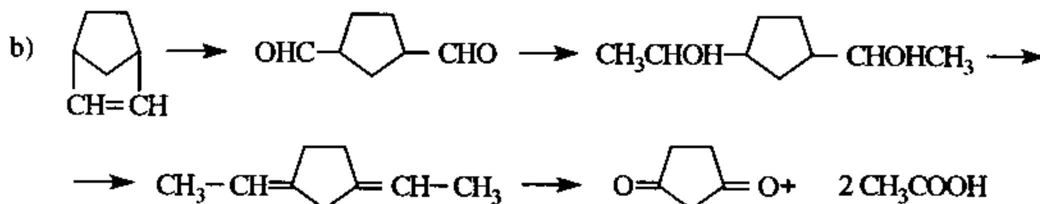
13.9.



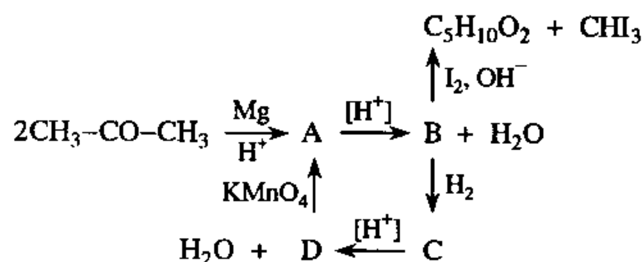


13.10.

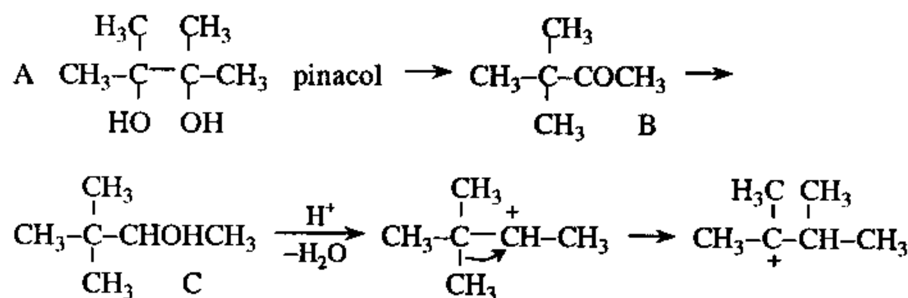


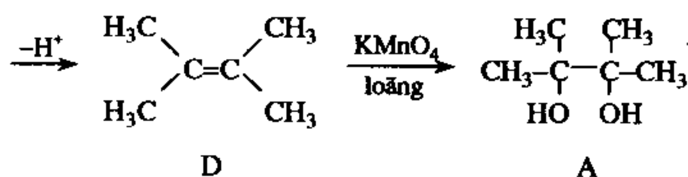


13.11. Ta có sơ đồ sau:



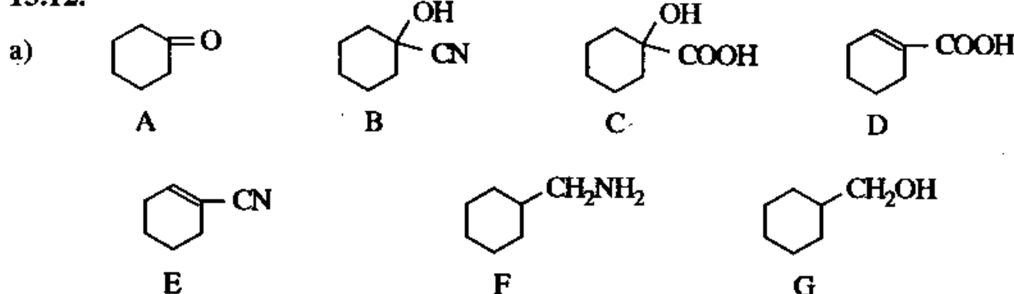
B là metyl xeton ($RCOCH_3$) và có 6 cacbon. Loại nước A được B nên A cũng có 6C. A nhận được là do khử hoá 2 phân tử axeton bằng Mg nên đó là α-điol $Me_2C(OH)C(OH)Me_2$. Đehiđrat hoá và chuyển vị α-điol sẽ nhận được xeton: *t*-BuCOMe (B) cho nên axit C sẽ là *t*-Bu-COOH.

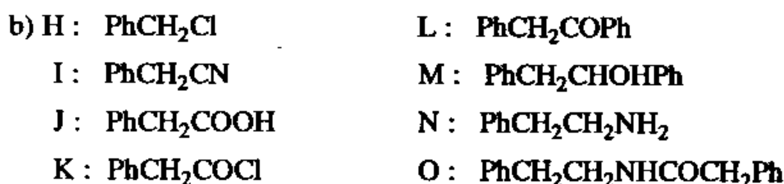




13.12.

a)



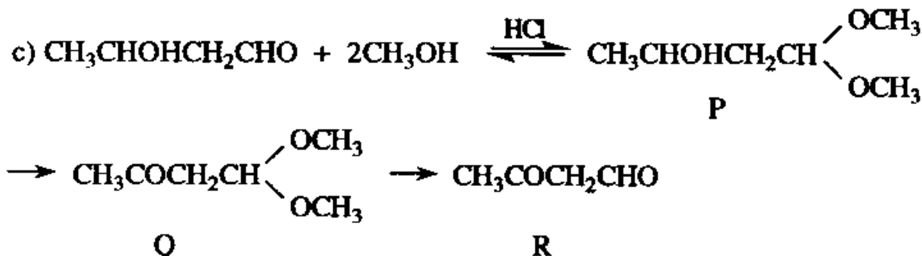


b) H : $PhCH_2Cl$ L : $PhCH_2COPh$

I : $PhCH_2CN$ M : $PhCH_2CHOHPh$

J : $PhCH_2COOH$ N : $PhCH_2CH_2NH_2$

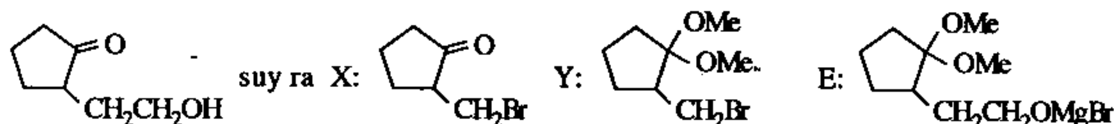
K : $PhCH_2COCl$ O : $PhCH_2CH_2NHCOCH_2Ph$



c) $CH_3CHOHCH_2CHO + 2CH_3OH \overset{HCl}{\rightleftharpoons} CH_3CHOHCH_2CH(OCH_3)_2$ (P)

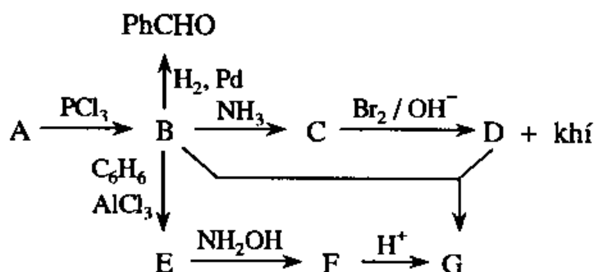
$\rightarrow CH_3COCH_2CH(OCH_3)_2$ (Q) $\rightarrow CH_3COCH_2CHO$ (R)

13.13. a) Chất Y chứa nhiều hơn X 2 nguyên tử cacbon, 6 nguyên tử hiđro và 1 nguyên tử oxi, suy ra X phản ứng với $2CH_3OH$ và tách loại 1 phân tử H_2O dẫn đến sự hình thành axetal metylic từ X. Chất F sau khi đehiđrat hoá tạo ra 2-vinylxiclopentanon. Vậy F phải có công thức cấu tạo:



b) Khi điều chế F từ X nhất thiết phải qua các giai đoạn trên vì nếu không qua giai đoạn tạo ra Y thì hợp chất cơ magie sẽ phản ứng với nhóm C=O. Nếu đưa thêm 1C qua phản ứng với KCN thì nhóm C=O cũng có thể tham gia phản ứng với KCN.

13.14. Ta có sơ đồ phản ứng sau:



Từ sơ đồ ta thấy rằng:

A : axit cacboxylic

B : clorua axit

C : amit

D : amin

E : xeton (B → E phản ứng Friđen-Crap)

F : oxim

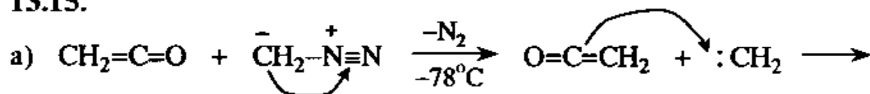
G : amit bậc 2

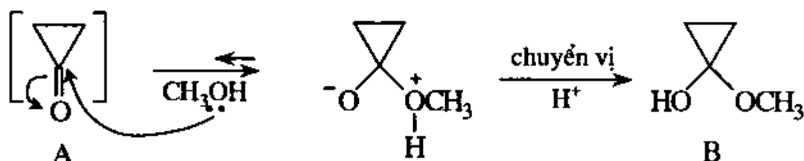
Khi hiđro hoá với xúc tác Pd hợp chất B ta nhận được PhCHO, vậy công thức của B là PhCOCl. Các chất khác như sau:

A: PhCOOH; C: $PhCONH_2$; D : $PhNH_2$ (+ CO_2); E : PhCOPh

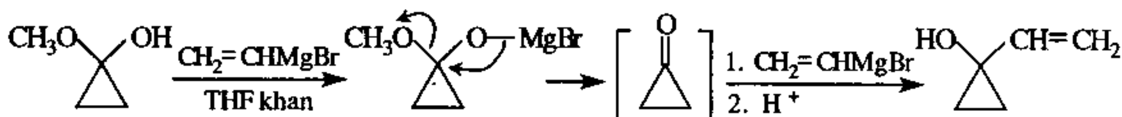
F : $Ph_2C{=}N{-}OH$; G : PhCONHPh (F → G chuyển vị Beckman)

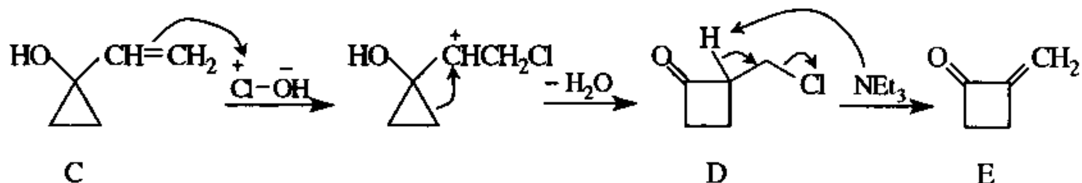
13.15.

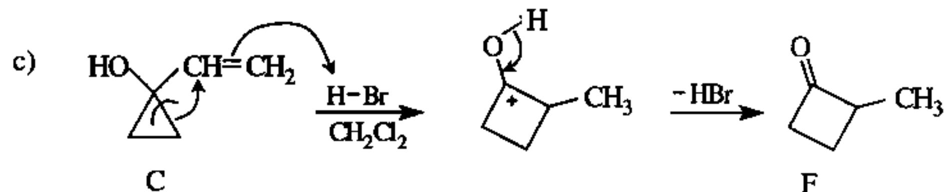
a) 



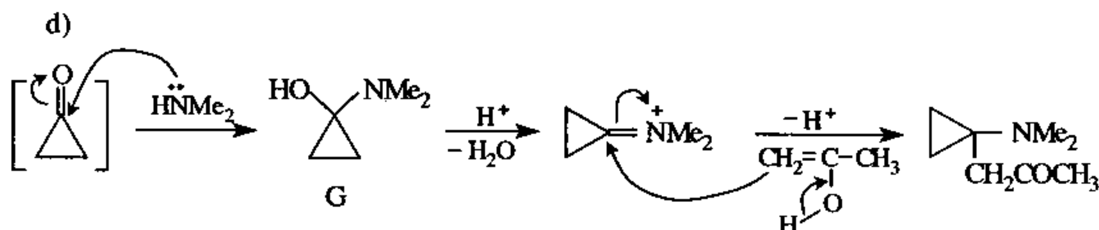
b)



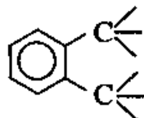


c) 

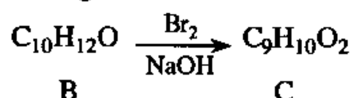
d)



13.16. Sự tạo thành axit phtalic trong các phản ứng oxi hoá cho thấy tất cả các hợp chất đều là dẫn xuất của benzen bị thế hai lần ở *ortho*:

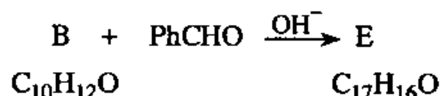


B phải là một xeton từ phản ứng:

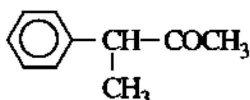


Có thể suy ra rằng ở đây có một nhóm $COCH_3$.

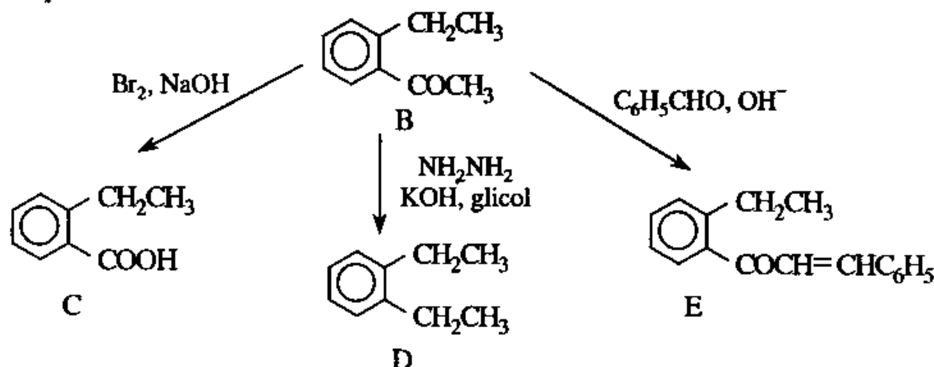
Phản ứng:



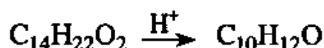
cho thấy sự ngưng tụ với một phân tử benzanđehit. Vậy xeton không thể có cấu tạo $-CH_2COCH_3$, vì nếu như thế thì phải xảy ra với sự ngưng tụ hai phân tử benzanđehit. Xeton không thể có cấu trúc:



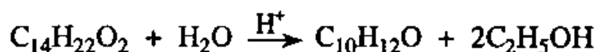
Xeton phải là:



Để tìm ra A ta suy luận như sau:



Hiệu số là C_4H_{10}. Điều đó chỉ xảy ra phản ứng:



Loại hợp chất duy nhất thoả mãn được một phản ứng như thế phải là axetal. Vậy A là axetal sau:

$C_6H_4(CH_2CH_3)$–$C(CH_3)(OC_2H_5)_2$ (CH_2CH_3; CH_3; C_2H_5O; OC_2H_5)

13.17. A là một ancol vì bị dehidrat hoá cho B, vậy:

$$\underset{A}{CH_3CH_2CH_2CH_2OH} \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{B}{CH_3\text{–}CH_2\text{–}CH{=}CH_2} \xrightarrow{Cl_2} \underset{C}{CH_3CH_2CHCl\text{–}CH_2Cl} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{D}{CH_3CH_2C{\equiv}CH} \xrightarrow{CH_3MgBr} \underset{E}{CH_3CH_2C{\equiv}CMgBr}$$

$$D \xrightarrow{BF_3;\ H_2O_2 / OH} CH_3CH_2CH{=}CHOH \longrightarrow \underset{F}{CH_3CH_2CH_2\text{–}CHO}$$

$$E + F \longrightarrow \underset{G}{CH_3CH_2C{\equiv}C\text{–}\underset{OH}{CH}\text{–}CH_2CH_2\text{–}CH_3}$$

$$\xrightarrow[Pd / BaCO_3]{H_2} \underset{H}{CH_3CH_2CH{=}CH\text{–}\underset{OH}{CH}CH_2CH_2\text{–}CH_3}$$

13.18.

a) $\underset{OH}{CH_2}CH_2\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}CH_2COOH \xrightarrow{H^+}$ $\underset{O}{CH_2}CH_2\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}CH_2\text{–}C{=}O$ (vòng: O nối với C=O)

HO, OCH_3 / HO, COOH $\longrightarrow$ proton hoá COOH $\longrightarrow$ đóng vòng nucleophin $\longrightarrow$ tách HOH và H^+ $\longrightarrow$ HO, OCH_3, O, O (A)

A có cấu hình *R*.

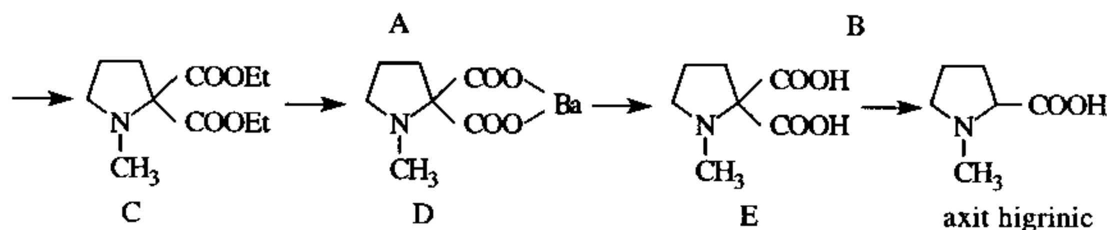
b)

B: HO, CH_3, (*R*), (*S*), H, O, OH và HO, CH_3, (*R*), (*R*), OH, O, H ; C: HO, CH_3, (*R*), HO, CH=O

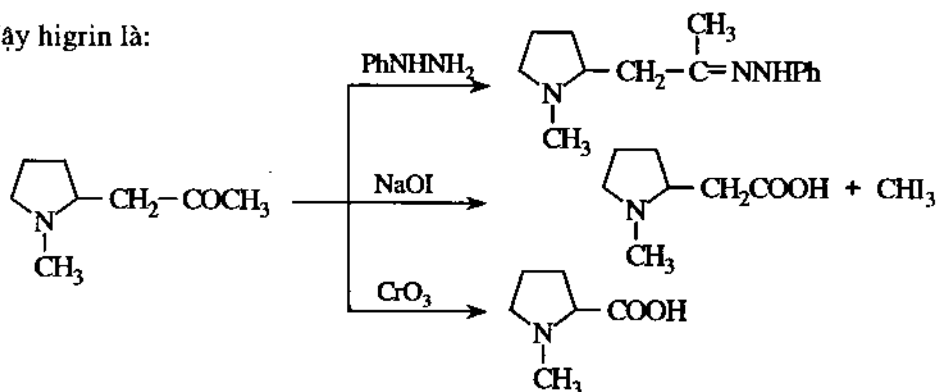
Cơ chế B → C: proton hoá –O–; mở vòng; tách H^+.

13.19. Từ các dữ kiện đã cho chứng tỏ higrin có nhóm amin bậc ba và có nhóm $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$:

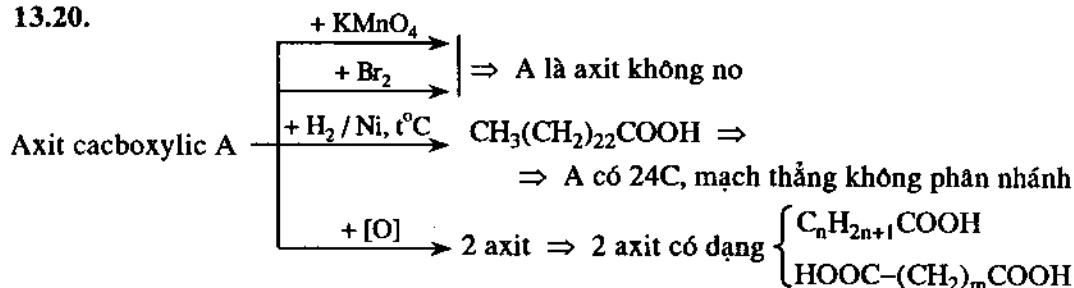




Vậy higrin là:



13.20.



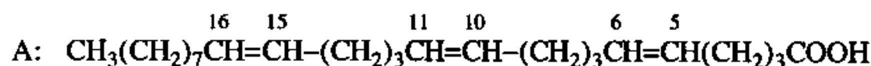
Trường hợp 1: $\begin{cases} 156 - 3 \le 14n + 46 \le 156 + 3 \Rightarrow 7,6 \le n \le 8,07 \Rightarrow n = 8 \\ 131 - 2 \le 14m + 90 \le 131 + 2 \Rightarrow 2,8 \le m \le 3,07 \Rightarrow m = 3 \end{cases}$

$\Rightarrow \left| \begin{array}{l} C_8H_{17}COOH \\ HOOC-C_3H_6-COOH \end{array} \right.$

Vì A có số đồng phân hình học nhiều hơn $2^2 = 4$, nên A phải có 3 nối đôi, A không có nối ba:



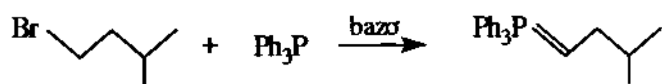
Trường hợp 2: $\left. \begin{cases} 131 - 2 \le 14n + 46 \le 131 + 2 \Rightarrow 5,9 \le n \le 6,2 \Rightarrow n = 6 \\ 156 - 3 \le 14m + 90 \le 156 + 3 \Rightarrow 4,2 \le m \le 4,7 \Rightarrow m = \text{lẻ} \end{cases} \right| \Rightarrow$ Loại

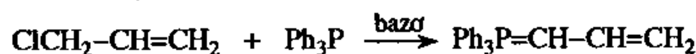


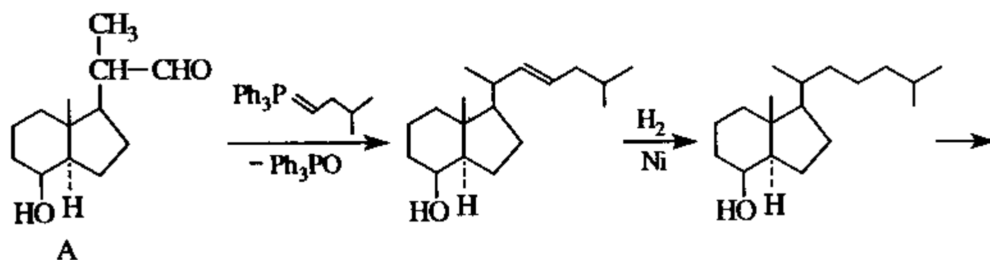
Số đồng phân hình học = $2^3 = 8$.

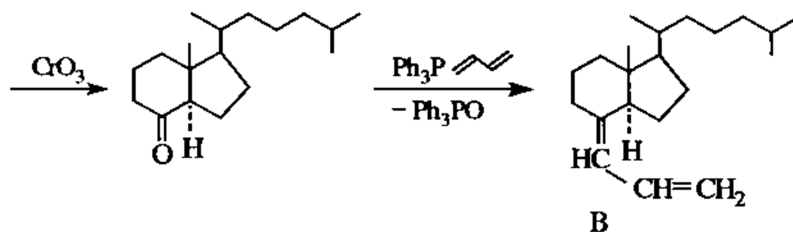
Số TT	$\overset{16\ \ 15}{C{=}C}$	$\overset{11\ \ 10}{C{=}C}$	$\overset{6\ \ 5}{C{=}C}$	Mô tả đồng phân cấu hình của A
1	*cis*	*cis*	*cis*	C_8H_{17} C_3H_6 C_3H_6 C_3H_6COOH C=C C=C C=C H H H H H H
2	*trans*	*trans*	*trans*	C_8H_{17} H H C_3H_6 H C=C C=C C=C H C_3H_6 H H C_3H_6COOH
3	*cis*	*trans*	*trans*	H H H C_3H_6 H C=C C=C C=C C_8H_{17} C_3H_6 H H C_3H_6COOH
4	*cis*	*cis*	*trans*	H H H H H C_3H_6COOH C=C C=C C=C C_8H_{17} C_3H_6 C_3H_6 H
5	*trans*	*cis*	*cis*	C_8H_{17} H H H H H C=C C=C C=C H C_3H_6 C_3H_6 C_3H_6COOH
6	*trans*	*trans*	*cis*	C_8H_{17} H H C_3H_6 C_3H_6COOH C=C C=C C=C H C_3H_6 H H H
7	*trans*	*cis*	*trans*	C_8H_{17} H H H H C_3H_6COOH C=C C=C C=C H C_3H_6 C_3H_6 H
8	*cis*	*trans*	*cis*	H H H C_3H_6 C_3H_6COOH C=C C=C C=C C_8H_{17} C_3H_6 H H H

13.21. Dùng phản ứng Wittig để điều chế ylit:



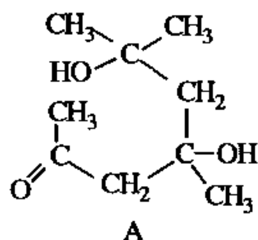


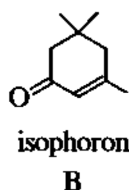


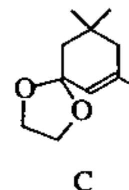


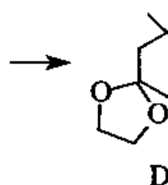
13.22.

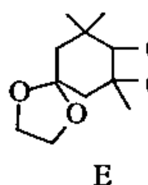
a) Axeton →

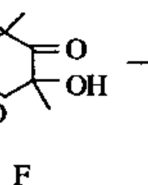


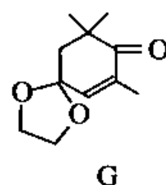


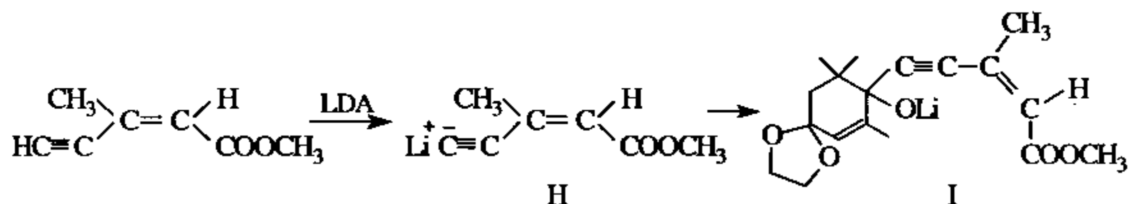


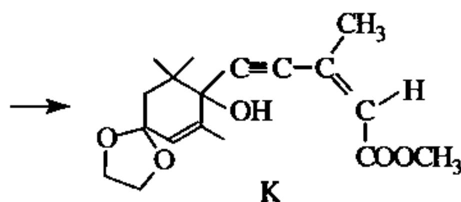


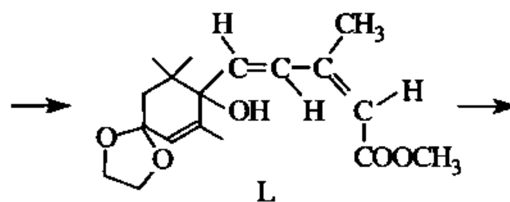


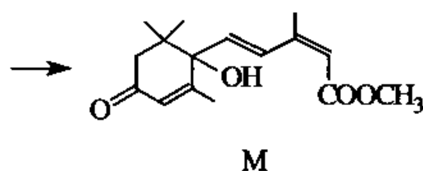


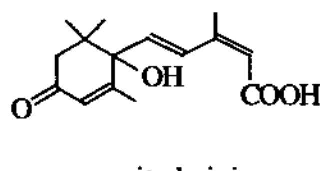




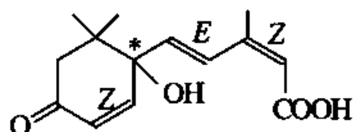






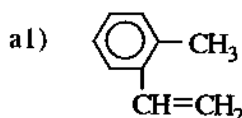


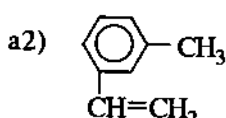
b) Axit abxixic là hỗn hợp raxemic, không có tính quang hoạt, có cấu hình *Z*, *E*, *Ż*.

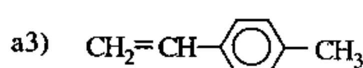


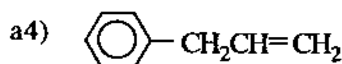
13.23.

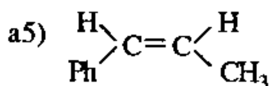
a) Các công thức cấu trúc của A:

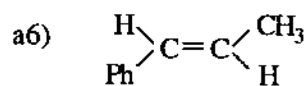
a1) 

a2) 

a3) 

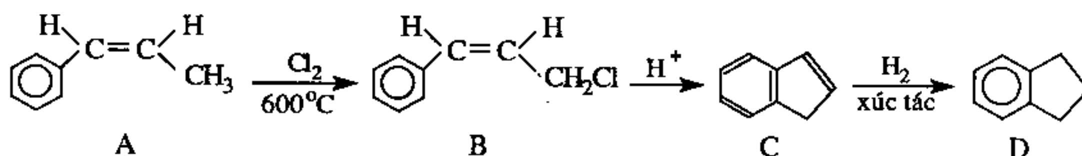
a4) 

a5) 

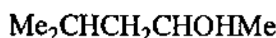
a6) 

b) $C_7H_6O_2$ là axit benzoic, vậy A ứng với các hợp chất a4, a5, a6.

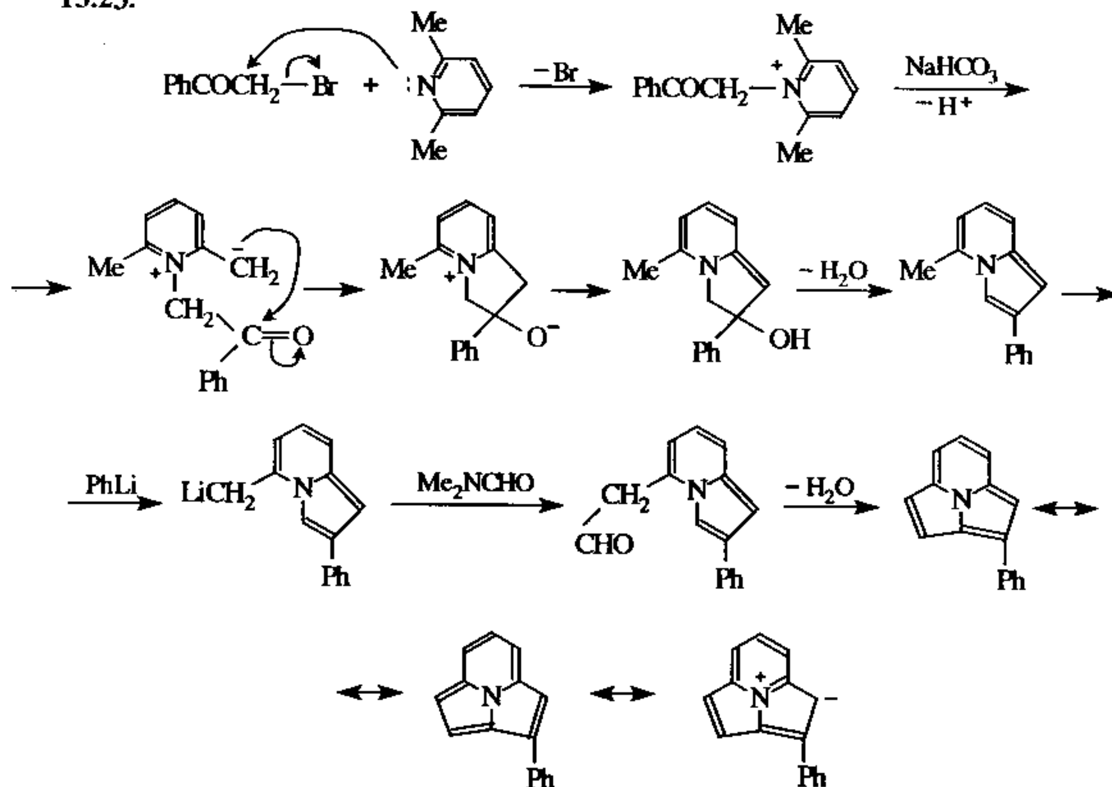
c)



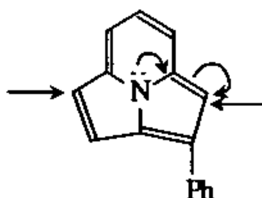
Suy ra A có cấu trúc a5.

13.24. A: axeton	 CH_3COCH_3
B: axit metacrylic	 CH_2=CMeCOOH
C: axit 3-metylbut-2-enoic	 Me_2C=CHCOOH
D: clorofom	 $CHCl_3$
E: 2-hiđroxi-2-metylpropannitrin	 Me_2COH–CN
F: 4-metylpentan-4-ol-2-on	 $Me_2COHCH_2COCH_3$
G: 2,6-đimetylheptan-2,6-điol-4-on	 $Me_2COHCH_2COCH_2COHMe_2$
H: 2,6-đimetylheptan-4-ol	 $Me_2CHCH_2CHOHCH_2CHMe_2$
I: Metyl metacrylat	 CH_2=CMeCOOCH_3
J: 2-metylpentan-2,4-điol	 $Me_2COHCH_2CHOHMe$
K: 4-metylpentan-2-ol	 $Me_2CHCH_2CHOHMe$
L: 4-metylpentan-2-on	 $Me_2CHCH_2COCH_3$
M: 4-metylpent-3-en-2-on	 Me_2C=CHCOCH_3
N: propan-2-ol	 $CH_3CHOHCH_3$

13.25.



Sản phẩm có tính bazơ yếu hơn anilin vì cặp đôi electron không chia sẻ trên nitơ bị giải toả nhiều hơn. Nó có khả năng phản ứng mạnh hơn piriđin nhưng kém pirol. Sự thế xảy ra như ở vị trí mũi tên:



HOÁ HỌC HỮU CƠ

PHẦN BÀI TẬP

TẬP 2

Tác giả: GS. TSKH. Ngô Thị Thuận

Chịu trách nhiệm xuất bản: PGS. TS. TÔ ĐĂNG HẢI
Biên tập và sửa bài: ThS. NGUYỄN HUY TIẾN
NGỌC LINH
Trình bày bìa: HƯƠNG LAN

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 Trần Hưng Đạo - Hà Nội

In 500 cuốn, khổ 19 × 27 cm, tại Xí nghiệp In Thương Mại
(Bộ Công Thương)
Quyết định xuất bản số: 476–2007/CXB/6.2–18/KHKT-20/10/2007
In xong và nộp lưu chiểu tháng 1 năm 2008.



Giá: 52.000đ